

**CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS BASADOS EN
MATERIALES AVANZADOS SOBRE SILICIO CRISTALINO**

EDWARD STEVEN'S OLIVEROS ORTIZ

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE OCCIDENTE
FACULTAD DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE AUTOMÁTICA Y ELECTRÓNICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA Y TELECOMUNICACIONES
SANTIAGO DE CALI
2013**

**CARACTERIZACIÓN DE DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS BASADOS EN
MATERIALES AVANZADOS SOBRE SILICIO CRISTALINO**

EDWARD STEVEN'S OLIVEROS ORTIZ

**Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Electrónico y en
Telecomunicaciones**

**Director
FARUK FONTHAL RICO
Ingeniero Electrónico; Doctor en Ingeniería**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE OCCIDENTE
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE AUTOMÁTICA Y ELECTRÓNICA
PROGRAMA DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA Y TELECOMUNICACIONES
SANTIAGO DE CALI
2013**

Nota de aceptación:

Aprobado por el Comité de Grado en cumplimiento de los requisitos exigidos por la Universidad Autónoma de Occidente para optar al título de Ingeniero Electrónico y en Telecomunicaciones.

JUAN CAMILO ACOSTA
Jurado

JHON JAIRO CABRERA LÓPEZ
Jurado

Santiago de Cali, 30 de mayo de 2013

Al finalizar un trabajo tan arduo y lleno de dificultades como el desarrollo de una tesis es inevitable que te asalte un muy humano egocentrismo que te lleva a concentrar la mayor parte del mérito en el aporte que has hecho. Sin embargo, el análisis objetivo te muestra inmediatamente que la magnitud de ese aporte hubiese sido imposible sin la participación de personas e instituciones que han facilitado las cosas para que este trabajo llegue a un feliz término. Por ello, es para mí un verdadero placer utilizar este espacio para ser justo y consecuente con ellas, expresándoles mis agradecimientos.

A la memoria de mi padre Eduardo, por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me infundió siempre, por el valor para salir adelante de manera correcta y por su amor.

A mi madre Sara, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor.

A mi hermana Sara, una hermana mayor y de la cual aprendí aciertos y de momentos difíciles y que junto a mis padres es bastión imprescindible en mi proceso de formación personal y académica.

A Alejandra, por todo su amor, cariño y firme apoyo.

A mis amigos Santiago, Lina y Andrea que perennemente están conmigo; a Camila y Jaime que me acompañaron finiquitando; y a los profesores y compañeros que ayudaron a forjar esta fase de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Al Doctor Faruk Fonthal Rico, por la dirección del presente Trabajo de Grado, quien me brindo su valiosa y desinteresada orientación. Así como también al Grupo de Investigación en Materiales Avanzados para Micro Y Nano Tecnología (IMAMNT) de la Universidad Autónoma de Occidente.

Al Doctor Mario Enrique Rodríguez García, quien me brindó la oportunidad de realizar la estancia de investigación en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México, campus Juriquilla, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

A Diego German Espinosa Arbeláez M. en Ingeniería, por la codirección del presente Trabajo de Grado durante mi estancia de investigación en el Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México, campus Juriquilla, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

A los laboratorios asociados al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) de la Universidad Nacional Autónoma de México:

- Laboratorio de Alimentos (Propiedades Fisicoquímicas), responsable: Dr. Mario E. Rodríguez García.
- Laboratorio de Radiometría, responsable: Dr. Mario E. Rodríguez García.
- Laboratorio de Difracción de Rayos X, responsable: Dra. Beatriz Millán Malo.
- Laboratorio de Microscopía, responsable: M. en I.Q. Alicia del Real López.
- Laboratorio de Películas Delgadas, responsable: Dr. Luis Miguel Apátia Castro.

Al Doctor Rubén Vargas, quien accedió a la utilización de equipos en el Laboratorio de Transiciones de Fase de la Universidad del Valle en la ciudad de Cali, Valle, Colombia.

Al Doctor Gilberto Bolaños, quien permitió realizar parte de la investigación en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de la Universidad Del Cauca en la ciudad de Popayán, Cauca, Colombia.

CONTENIDO

	pág.
GLOSARIO	13
RESUMEN	18
INTRODUCCIÓN	19
1. ANTECEDENTES	21
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	22
3. JUSTIFICACIÓN	23
4. OBJETIVOS	25
4.1. OBJETIVO GENERAL	25
4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
5. MARCO TEÓRICO	27
5.1. SILICIO CRISTALINO	29
5.1.1. Parámetros importantes.	29
5.1.2. Propiedades cristalográficas.	30
5.1.3. Estructura cristalina.	30
5.2. SILICIO POROSO	31
5.2.1. Antecedentes del silicio poroso.	32
5.2.2. Fabricación del silicio poroso.	34
5.2.3. Densidad de Corriente.	34
5.2.4. Dopado y resistividad de la oblea de silicio.	34
5.2.5. Formación De Capa Porosa (Anodización).	34
5.2.6. Composición del electrolito..	35
5.2.7. Efecto del tiempo de anodización.	37
5.2.8. Celda electroquímica.	38
5.3. CARACTERIZACIONES	40
5.3.1. Caracterización Eléctrica y en Temperatura.	40
5.3.2. Caracterización Eléctrica en DC.	41
5.3.3. Caracterización Eléctrica en AC.	42

5.3.4. Caracterización Mediante Radiometría de Foto Portadores (PCR).	43
5.3.5. Caracterización Mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).	44
5.3.6. Caracterización Mediante Difracción de Rayos X (XDR).	46
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	48
6.1. PREPARACIÓN DE LA OBLEA	48
6.1.1. Cribado de la Oblea.	48
6.1.3. Evaporación de Capa Conductora (Deposición de Contactos de Aluminio y Oro).	51
6.1.4. Ataque Electroquímico.	55
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	58
7.1. DISEÑO DEL PORTAMUESTRA	58
7.2. CELDA (PILA) ELECTROQUÍMICA	64
7.3. RESULTADOS CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA EN DC	70
7.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA EN AC	82
7.5. RADIOMETRÍA DE FOTO PORTADORES (PCR)	89
7.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	91
7.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XDR)	97
CONCLUSIONES	99
PERSPECTIVAS	103
BIBLIOGRAFÍA	104
ANEXOS	107

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Parámetros importantes del silicio	30
Cuadro 2. Clasificación de la porosidad y sus aplicaciones	32
Cuadro 3. Pasos seguidos para la limpieza de las muestras de silicio	50
Cuadro 4. Parámetros de ataque electroquímico	57
Cuadro 5. Parámetros de fabricación y coeficiente del termistor	82
Cuadro 6. Parámetros ajustados	85

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Oblea de silicio cristalino tipo p intrínseco (p-Si)	29
Figura 2. Estructura Cristalina del Silicio	31
Figura 3. Pasó 1, modelo de la reacción para la disolución	36
Figura 4. Pasó 2, modelo de la reacción para la disolución	36
Figura 5. Pasó 3, modelo de la reacción para la disolución	36
Figura 6. Pasó 4, modelo de la reacción para la disolución	37
Figura 7. Cubeta electroquímica	38
Figura 8. Diseño celda electroquímica. Escala 1:1	39
Figura 9. Criostato	41
Figura 10. Equipos para la caracterización eléctrica en DC con dependencia de la temperatura	42
Figura 11. Equipos para la medición de Radiometría de Foto Portadores (PCR)	44
Figura 12. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	46
Figura 13. Instrumento de medición de Difracción de Rayos X (XDR)	47
Figura 14. Oblea de silicio cristalino tipo <i>p</i>	48
Figura 15. Muestras de silicio cristalino tipo <i>p</i> cribadas	49
Figura 16. Mecanismo de limpieza de muestras sobre agitador magnético	51
Figura 17. Muestras de silicio antes del proceso de metalización	52
Figura 18. Mecanismo de metalización de aluminio sobre las muestras	53

Figura 19. Mecanismo de metalización de oro sobre las muestras, posterior a la deposición de Al	53
Figura 20. Tratamiento térmico de las muestras posterior a la metalización	54
Figura 21. Muestras de silicio después del proceso de metalización	55
Figura 22. Esquema de conexión del ataque electroquímico	56
Figura 23. Vista isométrica del portamuestras versión 1	59
Figura 24. Vista frontal (a) y lateral (b) del portamuestras versión 1	59
Figura 25. Partes del portamuestra versión 1	60
Figura 26. Portamuestra maquinado, versión 1	60
Figura 27. Vista isométrica del portamuestras versión 2 (final)	61
Figura 28. Vista frontal (a) y lateral (b) del portamuestras versión 2 (final)	61
Figura 29. Partes del portamuestra versión 2	62
Figura 30. Portamuestra mecanizado	63
Figura 31. Portamuestra con sustrato de SP previo a caracterización eléctrica	64
Figura 32. Celda electroquímica durante ataque electroquímico sobre silicio	65
Figura 33. Vistas de la celda electroquímica para ataque electroquímico (a) lateral, (b) superior	66
Figura 34. Resultado de los sustratos de Si atacado (PS)	67
Figura 35. Resultado esperado de sustrato de SP	69
Figura 36. Representación de la estructura de los sustratos caracterizados (metal/SP/silicio/metal)	70
Figura 37. Caracterización del equipo DC	72
Figura 38. Modelo eléctrico de una estructura diodo (metal/PS/c-Si/metal)	74

Figura 39. Caracterización experimental I-V-T para M2	75
Figura 40. Caracterización experimental I-V-T para 4 muestras	76
Figura 41. Dependencia de la resistencia con la temperatura (todas las muestras)	78
Figura 42. Dependencia de la resistencia con la temperatura (dos muestras)	79
Figura 43. Dependencia de la resistencia con la temperatura (R vs $1/kT$)	80
Figura 44. Dependencia de la resistencia con la temperatura (R vs $1000/T$)	81
Figura 45. Dependencia de la capacitancia respecto a la frecuencia	83
Figura 46. Dependencia de la conductancia respecto a la frecuencia	84
Figura 47. Modelo eléctrico equivalente	85
Figura 48. (a) Magnitud y (b) Fase versus la dependencia de la frecuencia	87
Figura 49. Curva Cole – Cole $\text{Im}(Z)$ vs $\text{Re}(Z)$	89
Figura 50. Imagen superficial PCR amplitud (a) (b) y fase (c) (d)	90
Figura 51. Substratos de SP sobre portamuestras antes de realizar SEM	92
Figura 52. Vista superficial con aumento a 100um. M1(a) y M4 (b)	94
Figura 53. Vista superficial con aumento a 1um. M1(a) y M4 (b)	95
Figura 54. Vista lateral con aumento a 5um. M1(a) y M4 (b)	96
Figura 55. Patrón de difracción para una muestra de Silicio Cristalino y Silicio Poroso	98

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Tabla de datos de ataques electroquímicos	107
Anexo B. Plano representacion isometrica celda electroquímica, escala 1:1 en centímetros	108
Anexo C. Plano respresentacion isometrica de la placa para la celda electroquimica, escala 1:1 en centímetros	109
Anexo D. Plano respresentacion isometrica de la cara superior del porta muestras, escala 2:1 en centímetros	110
Anexo E. Plano respresentacion isometrica de la cara inferior del porta muestras, escala 2:1 en centímetros	111
Anexo F. Artículo científico presentado en el “4th IEEE Latin American Symposium on Circuits and Systems” y publicado en la base de datos de IEEE Xplore	112
Anexo G. Diferentes técnicas empleadas en el análisis del tamaño de partículas.	116

GLOSARIO

AGITADOR MAGNÉTICO: equipo electrónico que consta de un motor que gira en un rango de rpm (100 a 1200 rpm); el motor está provisto de campos magnéticos adicionales que permiten controlar la bala magnética que se sumerge en la solución a agitar.

ANODIZACIÓN: técnica de protección de un metal o una aleación contra la corrosión, consiste en recubrir su superficie de una película de óxido; en la anodización el metal que se quiere proteger actúa como ánodo en una electrólisis de una disolución ácida.

ÁNODO: electrodo positivo; el ánodo es el electrodo en el que tiene lugar la oxidación en un proceso electrolítico.

BANDA DE CONDUCCIÓN: intervalo de energías electrónicas que estando por encima de la banda de valencia, permite a los electrones sufrir aceleraciones por la presencia de un campo eléctrico externo y, por tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas.

BANDA PROHIBIDA (BAND GAP): diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción.

BANDA DE VALENCIA: banda más alta de los intervalos de energías electrónicas que se encuentra ocupada por electrones en el cero absoluto.

CALOR ESPECÍFICO: magnitud física que se define como la cantidad de calor que hay que suministrar a la unidad de masa de una sustancia o sistema termodinámico para elevar su temperatura en una unidad.

CAPACITANCIA: propiedad que tienen los cuerpos para mantener una carga eléctrica.

CARACTERIZACIÓN: método para estudiar diferentes propiedades físicas de los materiales.

CÁTODO: electrodo negativo del que parten los electrones.

COLOR DE FUSIÓN (ENTALPIA DE FUSIÓN): cantidad de energía necesaria para hacer que un mol de un elemento que se encuentre en su punto de fusión pase del estado sólido al líquido, a presión constante.

CONDUCTANCIA: inverso de la oposición que un conductor presenta al movimiento de los electrones en su cuerpo, es decir, conductancia es la propiedad inversa de la resistencia eléctrica.

CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA: capacidad de un cuerpo o medio para conducir la corriente eléctrica, para permitir el paso a través de las partículas cargadas.

CONDUCTOR ELÉCTRICO: material que ofrece poca resistencia al paso de la electricidad.

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA: propiedad física de los materiales que mide la capacidad de conducción de calor.

CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA: manera en la cual los electrones se estructuran o se modifican en un átomo, molécula o en otra estructura físico-química, de acuerdo con el modelo de capas electrónico.

CONFINAMIENTO CUÁNTICO: cuando los electrones en un material se encuentran restringidos a moverse en una región muy pequeña del espacio se dice que están confinados.

CORROSIÓN: deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno.

CRIBAR: separar las partes menudas de las gruesas de una materia.

CRIOSTATO: dispositivo que permite enfriar la muestra a bajas temperaturas.

DENSIDAD: magnitud escalar referida a la cantidad de masa contenida en un determinado volumen de una sustancia. Se expresa como la masa de un cuerpo dividida por el volumen que ocupa.

DIODO: componente electrónico de dos terminales que permite la circulación de corriente eléctrica a través de él en un sentido.

ELECTRÓLITO: sustancia que contiene iones libres, los que se comportan con un medio conductor eléctrico. Por lo general consisten en iones en solución (soluciones iónicas).

ELECTRONEGATIVIDAD: propiedad química que mide la capacidad de un átomo para atraer hacia él los electrones, o densidad electrónica, cuando forma un enlace en una molécula.

ELECTROPULIDO: proceso de fabricación aplicado a las superficies de un objeto conductor de electricidad.

ESTADOS DE OXIDACIÓN: se considera como la carga aparente con la que un elemento está funcionando en un compuesto o especie.

ESTRUCTURA CRISTALINA: forma sólida de cómo se ordenan y empaquetan los átomos, moléculas, o iones. Estos son empaquetados de manera ordenada y con patrones de repetición que se extienden en las tres dimensiones del espacio.

FOTOCONDUCTIVIDAD: aumento de la conductividad eléctrica de la materia o en diodo provocada por la luz.

FOTÓNICA: ciencia de la generación, control y detección de fotones, en particular en el espacio visible e infrarrojo cercano.

IMPEDANCIA: magnitud que establece la relación entre la tensión y la intensidad de corriente.

MASA ATÓMICA: masa de un átomo, más frecuentemente expresa en unidades de masa atómica unificada. Puede ser considerada como la masa total de protones y neutrones de un solo átomo.

METALIZAR: hacer que un cuerpo adquiera propiedades metálicas al recubrir de metal el objeto.

MICROELECTRÓNICA: aplicación de la ingeniería electrónica a componentes y circuitos de dimensiones muy pequeñas, microscópicas y hasta de nivel molecular para producir dispositivos y equipos electrónicos de dimensiones reducidas pero altamente funcionales.

OPTOELECTRÓNICA: nexo de unión entre los sistemas ópticos y los sistemas electrónicos.

PERMITIVIDAD DIELECTRICA: propiedad que describe el comportamiento de un dieléctrico en un campo eléctrico.

PILA ELECTROQUÍMICA (CELDA ELECTROQUÍMICA): dispositivo para la obtención de corriente eléctrica causada por reacciones electroquímicas, o bien, producir reacciones químicas a través de la introducción de energía eléctrica.

POLITETRAFLUORETILENO (Teflón, PTFE): polímero similar al polietileno, en el que los átomos de hidrogeno han sido sustituidos por átomos de flúor.

PORTADOR DE CARGA: partícula libre portadora de una carga eléctrica.

PRESIÓN DE VAPOR: presión a la que cada temperatura de fases líquida y vapor se encuentran en equilibrio.

PUNTO DE EBULLICIÓN: temperatura en la cual la materia cambia de estado líquido a estado gaseoso.

PUNTO DE FUSIÓN: temperatura a la cual se encuentran en equilibrio de fases un sólido y un líquido. La materia pasa de un estado sólido a líquido.

RADIO ATÓMICO: distancia que existe entre el núcleo y el orbital más externo de un átomo.

RADIO COVALENTE: la mitad de la distancia entre dos átomos iguales que forman un enlace covalente.

RESUMEN

Mientras las tecnologías avanzan cada día más rápido, los materiales semiconductores tienen que cumplir con requisitos cada vez más estrictos en búsqueda del mejoramiento del rendimiento de los dispositivos semiconductores, esto ha forzado a los fabricantes a obtener nuevas tecnologías y con ello mejores características lo cual ha requerido una evaluación previa del desempeño de dichos dispositivos mediante pruebas experimentales y simulaciones. Por este motivo es necesario realizar investigaciones sobre materiales más avanzados, las dimensiones de los dispositivos y las propiedades eléctricas que permitan determinar los parámetros de funcionamiento de estos. Esto nos ha llevado a lanzar una búsqueda sobre posibles materiales que nos permitan trabajar en diferentes regiones del rango espectral, como lo es el silicio poroso (de aquí en adelante abreviado “SP”) que posee emisiones en el infrarrojo. Con estas propiedades naturales del material, establecemos como parámetro importante la dimensión de las capas de los materiales con el fin de buscar confinamientos cuánticos que permitan determinar las longitudes de onda en la que trabajan los dispositivos optoelectrónicos.

Palabras clave: Caracterización eléctrica. Ingeniería electrónica. Materiales avanzados. Semiconductor. Silicio (Si). Silicio poroso (SP).

INTRODUCCIÓN

El desarrollo histórico de la física y la tecnología de semiconductores se iniciaron en la segunda mitad del siglo XIX. En 1947 la realización del transistor¹ fue el impulso a un desarrollo vertiginoso que ha creado la industria electrónica y de la fotónica. Desde entonces la física de semiconductores y ciencia de los materiales han avanzado para abrir nuevos caminos en el desarrollo de la ingeniería.

El futuro ingeniero en electrónica o de dispositivos debe tener un amplio conocimiento de la gran cantidad de materiales semiconductores disponibles debido a que una aplicación indudablemente requerirá de la elección de un material especial. Asimismo, hay numerosos dispositivos electrónicos y optoelectrónicos que el ingeniero puede seleccionar para una aplicación en particular. Estos dispositivos son los bloques fundamentales en la arquitectura y construcción de componentes electrónicos, con los cuales se ensamblan todos los sistemas de electrónica de estado sólido por medio de diferentes técnicas y procedimientos. Muchos dispositivos poseen tipologías similares para la mayoría de partes, pero pueden diferir en alguna propiedad especial.

El elemento metaloide más conocido para la fabricación de semiconductores es el elemento químico silicio, las tecnologías basadas en este elemento están omnipresentes en nuestra vida cotidiana; pero el silicio tiene sus limitantes; en su forma cristalina no es considerado útil como material magnético, biomédico u óptico^{2,3}. Así que en este punto es donde surge la necesidad de nuevos desarrollos e investigaciones para este material y como consecuencia de esto se utilizan nuevos materiales avanzados a base de silicio, como es el SP por sus propiedades como capa antirreflectora, el carburo de silicio (SiC)⁴ por su rendimiento en aplicaciones fotovoltaicas y fabricación de diodos de alta conmutación para altas frecuencias, y el nitruro de silicio (SiNx)⁵ por la mejora de

¹ Misa, T. J.; Military needs, commercial realities, and the development of the transistor. En Smith, M. R. (compilador); Military enterprise and technological change: perspectives on the american experience; MIT Press; Cambridge (EEUU); 1985; pag. 253-288.

² D.C. Kim, B.O. Jung, Y.H. Kwon, H.K. Cho, Journal of the Electrochemical Society 159 (2012) K10-K14.

³ L. Canham, editor, Properties of Porous Silicon, volume 18 of Emis Datareviews Series, page 223. INSPEC, IEE, London, United Kingdom.

⁴ B. Ozpineci and L. M. Tolbert, "Characterization of SiC Schottky diodes at different temperatures," IEEE Power Electron. Lett., vol. 99, no. 2, pp. 54-57, Jun. 2003.

⁵ Nae-Man Park, Chel-Jong Choi, Tae-Yeon Seong, and Seong-Ju Park, "Quantum Confinement in amorphous Silicon Quantum Dots Embedded in Silicon Nitride", Physical Review Letters, vol. 86(7), pp. 1355-1357, 2001.

la corriente de cortocircuito sobre celdas solares, lo anterior con el fin de que se permita aumentar la funcionalidad de la tecnología del silicio aún más.

El SP es un material semiconductor nano estructurado, el cual se obtiene generalmente por anodizado electroquímico de una oblea de silicio tipo *p* (p-Si) o tipo *n* (n-Si). Este material altamente poroso, es una manera simple y barata de trabajar con una nano estructura y otorga una serie de propiedades que los materiales semiconductores puros no poseen. El SP en su forma nano cristalina tiene un potencial a largo plazo como material óptico debido a su amplia área para mejorar el confinamiento de los fotones. Al igual que se ha comenzado a utilizar en aplicaciones en microelectrónica, celdas solares⁶, sensores⁷, entre otras aplicaciones en el campo de la óptica⁸.

Con el fin de investigar y caracterizar sus propiedades eléctricas, la estructura formada es una unión (metal/SP/Si/metal) para determinar las características corriente-voltaje (I-V) típicas para los dispositivos y por medio de un sistema controlado de temperatura podremos realizar curvas (I-V-T) con el fin de obtener los mecanismos de conducción y los parámetros físicos que controlan la estructura formada. Diferentes mecanismos de conducción se han propuesto para explicar el comportamiento eléctrico en DC y AC de estructuras de SP que serán expuestas en este trabajo.

⁶ V. Y. Yerokhov, I. I. Melnyk, Porous silicon in solar cell structures: are view of achievements and modern directions of further use, Renewable Sustainable Energy Rev.3(1999) 291–322.

⁷ Y. Li, J. Gong, Y. Deng, Sensors and Actuators A: Physical 158 (2010) 176–182.

⁸ Porous Silicon, Ed. by Z.C. Feng, R. Tsu, (World Scientific, Singapore, Cap. 18, 19, 22, 1994).

1. ANTECEDENTES

Al momento de hablar de la historia del SP en el uso de la microelectrónica ofrece varios logros importantes, la fabricación de dispositivos con parámetros únicos como el descubrimiento de la luminiscencia a temperatura ambiente, provocó un alto interés en las tecnologías basadas en SP, característica que no posee el silicio en su estado convencional ⁹.

Las grandes superficies de SP y la compatibilidad con componentes microelectrónicos fabricados con base en tecnología convencional de silicio ha dado lugar a considerarlo útil en el desarrollo de sensores, en especial sensores ópticos^{10, 11}. Ahora hay muchas aplicaciones potenciales para el SP, como lo son dispositivos electroluminiscentes, sensores de humedad, biosensores, guías de onda. Además, los componentes ópticos pasivos para filtros de interferencia y redes de difracción se pueden realizar con SP^{12, 13}.

⁹ L.T. Canham. "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers". Applied Physics Letters. v. 57, No 10, p. 1046-1048 (1990).

¹⁰ F. Fonthal et al. "Electrical and optical characterization of porous silicon/p-crystalline silicon heterojunction diodes". AIP Conference Proceeding v. 992, p. 780 – 785 (2008).

¹¹ A.M. Rossi, H.G. Bohn. "Photodetectors from porous silicon". Physics Status Solidi (A). v. 202, No 8, p. 1644-1647 (2005).

¹² V. Torres-Costa, R.J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart. "All-silicon color-sensitive photodetectors in the visible". Materials Science & Engineering C. v. 27, p. 954–956 (2007).

¹³ J. Tuura, M. Björkqvist, J. Salonen, V.P. Lehto. "Electrically isolated thermally carbonized porous silicon layer for humidity sensing purposes". Sensors & Actuators B. v. 131, p. 627–632 (2008).

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El Grupo de Investigación de Materiales Avanzados para Micro y Nanotecnología, *IMAMNT*, perteneciente a la Universidad Autónoma de Occidente, dentro de sus líneas de investigación pretende la fabricación y caracterización de materiales que sean innovadores para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.

Para el desarrollo de este trabajo de grado, fundamentalmente se proyecta una investigación que revele como resultado los diferentes mecanismos eléctricos que se presentan en nano estructuras fabricadas con SP sobre silicio, resultados que se obtendrán a partir de la caracterización eléctrica en DC y AC para determinar si dichas nano estructuras son óptimas en parámetros como factores de idealidad y energías de activación para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos.

En el diseño y operación de un sistema electrónico, pronto surge la pregunta: ¿Es posible conocer y entender el comportamiento de los mecanismos electrónicos presentes en estructuras de SP sobre silicio para el diseño de dispositivos optoelectrónicos?

3. JUSTIFICACIÓN

Dentro de los diferentes materiales semiconductores avanzados que se están estudiando a nivel mundial está el SP¹⁴, para aplicaciones en dispositivos ópticos, los cuales presentan gran relación de área-volumen, alta resistividad y energía de band gap fotónica¹⁵. Algunos de estos materiales se vienen trabajando desde la década de los noventa y sus principales aplicaciones son el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos¹⁶.

Estas propiedades intrínsecas los sitúan como materiales avanzados para la promoción de la microelectrónica debido a que sus propiedades eléctricas y ópticas permiten el desarrollo de dispositivos electrónicos, ya que poseen una compatibilidad con las tecnologías de fabricación del silicio¹⁷.

La medición de la caracterización eléctrica en AC es de gran importancia para la identificación de la propiedad dieléctrica la cual está relacionada con el band gap fotónico. Esta técnica de caracterización permite separar la propiedad de permitividad dieléctrica correspondientes a las capacitancias presentes en la región de relajación en las capas depositadas sobre el silicio. En esta investigación se trabajará el SP con el cual se buscará una buena afinidad con el silicio. El análisis eléctrico en DC es interpretado en términos de medidas de corriente – tensión y este se realiza variando la tensión y temperatura. El análisis eléctrico en AC es interpretado en términos de medidas de admitancia o impedancia y para ambos análisis los circuitos eléctricos equivalentes están constituidos por redes en paralelo, conectadas en series de capacitancia y resistencia. En conjunto con la caracterización estructural, los valores de los parámetros del modelo correspondiente a las estructuras fabricadas del contacto semiconductor completan el análisis, dichos parámetros son interpretados por medio de modelos matemáticos.

Las mediciones de las topologías eléctricas en AC son importantes para la caracterización dieléctrica de los materiales. El análisis de impedancia en AC es una herramienta fuerte y viene a ser muy utilizada para el desarrollo eléctrico de

¹⁴ D.R. Turner, J. Electrochem. Soc. 105 402 (1958).

¹⁵ L.T. Canham. "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers". Applied Physics Letters. v. 57, No 10, p. 1046-1048 (1990).

¹⁶ P.M. Fauchet, L. Tsybeskov, C. Peng, S.P. Duttagupta, J. von Behren, Y. Kostoulas, J.M.V. Vandyshev, K.D. Hirschmen, IEEE J. Quantum Elec. 1 1126 (1995).

¹⁷

las uniones metal-semiconductor y las uniones p-n¹⁸. Con este estudio se puede determinar cómo es el funcionamiento fotónico debido a la matriz dieléctrica. Con el fin de investigar sus propiedades eléctricas, la estructura formada es una unión de metal SP, Si tipo p y metal (metal/SP/p-Si/metal).

Existen diferentes equipos y herramientas de software para desarrollar los diferentes pasos de la caracterización eléctrica, en este caso se utilizarán equipos de laboratorio para realizar las mediciones corriente – tensión con el propósito de realizar las mediciones físicas y el software de caracterización eléctrica CEALab® para el proceso de ajuste y simulación de los modelos eléctricos y matemáticos propuestos.

¹⁸ L.A. Balagurov, S.C. Bayliss, A.F. Orlov, E.A Petrova, B. Unal, D.G. Yarkin, J. Appl. Phys. 90 4148 (2001).

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

El principal objetivo de este estudio de investigación es entender los mecanismos de conducción y comportamientos electrónicos que se presentan en la interfase semiconductor/silicio en dos estructuras, tipo conductor (Ag/Semiconductor/Au) y tipo diodo (Ag/Semiconductor/Si/Al), para caracterizar dispositivos optoelectrónicos basados en silicio cristalino.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseño y mecanizado de un porta muestras para la medición en un equipo de caracterización eléctrica.
- Metalizar las muestras fabricadas por medio de la técnica de evaporación, con el fin de conseguir contactos de tipo óhmicos para determinar las propiedades eléctricas de los dispositivos.
- Estudiar las propiedades eléctricas del silicio poroso empleando la técnica de caracterización en DC tipo diodo y conductor.
- Estudiar las propiedades eléctricas del silicio poroso empleando la técnica de caracterización en AC tipo diodo y conductor.
- Estudiar las propiedades eléctricas del silicio poroso empleando la técnica de caracterización como la dependencia de la temperatura, tipo diodo y conductor.

- Realizar el análisis en DC y AC, el cual se obtiene a partir del análisis de la corriente en función de la tensión, la conductividad y de la capacitancia en función de la frecuencia.
- Obtener resultados que revelen los mecanismos de funcionamiento y el comportamiento de parámetros que rigen el comportamiento de diferentes estructuras basadas en silicio poroso.

5. MARCO TEÓRICO

En décadas anteriores la preocupación principal de los ingenieros en materiales, ingenieros físicos, ingenieros electrónicos y otros investigadores consistía en entender las propiedades eléctricas y térmicas de los conductores y los aisladores metálicos, así como comprender porque unas sustancias son muy buenos conductores eléctricos y otras, deficientes. Después de años de investigación estos objetivos se han logrado en general y ahora un campo de investigación se centra en el análisis detallado de las propiedades de los semiconductores. Hay tres razones por las que esto es algo muy conveniente: En primer lugar casi siempre se puede usar la estadística de Maxwell-Boltzmann para estudiar la mecánica estadística de los portadores de carga en semiconductores. Esto significa que se pueden obtener soluciones analíticas exactas para muchos problemas de semiconductores que se pueden resolver sólo mediante métodos numéricos o aproximados en el caso de los metales, en donde se debe utilizar la estadística de Fermi-Dirac. Comprender los efectos de esta índole en los semiconductores puede proporcionar conocimientos físicos valiosos respecto a sus equivalentes en sustancias metálicas. En resumen, los procesos electrónicos se pueden comprender con mayor facilidad y profundidad en los semiconductores que en otras clases de cristales.

En segundo lugar, la tecnología del crecimiento de cristales ha hecho posible producir cristales de ciertas sustancias semiconductoras (principalmente silicio y germanio) de una pureza y perfección cristalina fantásticas, en un grado mucho mayor de lo que se puede obtener en la actualidad con metales y aisladores. La existencia de estos cristales casi perfectos permite al experimentador observar las propiedades de transporte electrónico, los efectos termoeléctricos y galvanométricos con facilidad y precisión, teniendo la certeza de que lo que se está tratando de observar no lo oscurecerán los efectos provocados por impurezas o imperfecciones estructurales en la red cristalina. Por tanto en los semiconductores se pueden observar e interpretar con facilidad los fenómenos que, en las sustancias metálicas, serían difíciles o imposibles medir con precisión o explicar de un modo cuantitativo.

Por último, los nuevos semiconductores avanzados han adquirido una enorme importancia tecnológica durante las dos últimas décadas. Sean rectificadores, transistores, fotoceldas, reguladores de voltaje, amplificadores paramétricos o dispositivos de conmutación. La apreciación de las propiedades fundamentales del transporte electrónico en estas sustancias tiene una aplicación directa en la comprensión y el análisis del funcionamiento de todas las estructuras de dispositivos que actualmente tienen importancia técnica.

Desde la década de los noventa se han venido desarrollando avances en la industria de los circuitos integrados, los cuales han establecido las diferentes áreas en la electrónica gracias a las necesidades actuales de la tecnología. Hoy día muchos científicos siguen estudiando diferentes materiales con el fin de mejorar la tecnología y desarrollar nuevos dispositivos como micro-dispositivos. Las necesidades de la innovación tecnológica, implican la obtención, transformación y caracterización de nuevos materiales para diversas aplicaciones, pasando por las industrias: electrónica, médica, aeronáutica, metalúrgica, minera, alimenticia, sector de la construcción, nuevas fuentes de energía. La tendencia mundial del sector industrial es establecer alianzas estratégicas con las universidades y centros tecnológicos especializados en donde se realiza investigación científica cualificada para capacitar profesionales en el desarrollo de nuevos materiales con aplicación tecnológica.

El desarrollo de nuevos materiales es por lo tanto, un factor fundamental para el progreso científico e industrial de un país, en donde se hace evidente la necesidad de contar con personas que conozcan a profundidad los materiales y capaces de crearlos o diseñarlos a partir de otros ya existentes. La tecnología de los nuevos materiales hace parte de las cuatro grandes tecnologías que están transformando el panorama internacional: la nanotecnología, la biotecnología, los nuevos materiales y las tecnologías de la información y la comunicación. En el lapso entre el 2005 y el 2020¹⁹ se espera la ampliación de la frontera de la ciencia y la tecnología a través de la combinación de estas cuatro tecnologías y su aplicación en las tecnologías de la información, a partir de conceptos tales como la computación molecular y la computación cuántica, lo que implica afrontar cambios sustanciales en el modo de producción. En las universidades y centros de investigación en América, como la Universidad de Berkeley, MIT, la Universidad de Illinois, la UNAM, entre otras²⁰; tienen como líneas de proyección tecnológica las de nanotecnología, materiales avanzados, optoelectrónica y dispositivos semiconductores. De la misma manera dentro de la investigación de los materiales que se están desarrollando en los principales centros de investigación, en el “top ten” están la búsqueda de la internacionalización de la tecnología de los semiconductores en el puesto uno, los semiconductores en el área de la optoelectrónica como láseres y LED's en el puesto cuatro y la Nanotecnología en el puesto cinco.

¹⁹ Séptimo Programa Marco de Investigación y Desarrollo Tecnológico de la Unión Europea (7PM)

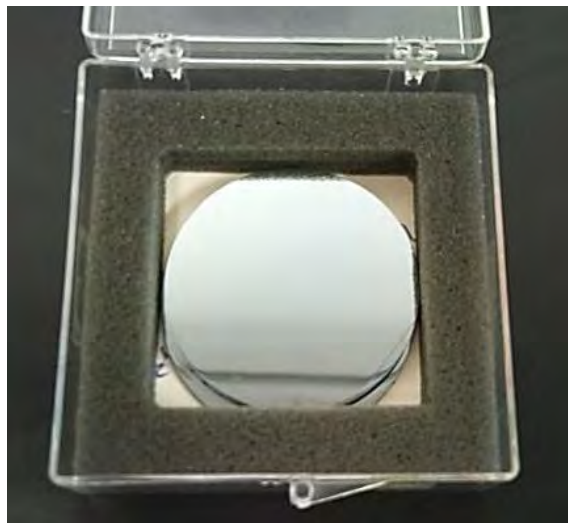
²⁰ EURORESIDENTES [Página web]. Centros de Nanotecnología, Nanotecnología y Nanociencia. [Fecha de consulta: 30/05/2011] Disponible en:

http://www.euroresidentes.com/futuro/nanotecnologia/centros_universitarios/investigacion_cursos_index.htm

5.1. SILICIO CRISTALINO

El silicio es el segundo elemento más abundante en la tierra. Comúnmente se encuentra en forma compuesta, en mayor medida como un silicato, encontrando en una gran variedad de minerales y rocas. El mineral más común es el cuarzo en forma de sílice. Hasta finales del siglo XVIII, el sílice fue considerado como un elemento, pero fue correctamente propuesto como un óxido por Lavoisier en 1787²¹. A mediados del siglo XIX, el silicio pudo ser obtenido con éxito de forma cristalina. En este mismo siglo, fueron determinadas sus características que lo ubican como un semiconductor. Dentro de estas características se puede incluir la dependencia de la resistividad respecto a la temperatura debido a la variación exponencial de la densidad de portadores libres; fotoconductividad, respecto a la disminución de la resistencia al exponerse a la luz y diversos efectos termoeléctricos.

Figura 1. Oblea de silicio cristalino tipo p intrínseco (p-Si)



5.1.1. Parámetros importantes. El Cuadro 1 muestra los parámetros más relevantes del silicio en estado cristalino.

²¹ Runyan, W.R., Silicon Semiconductor Technology, McGraw Hill Book Co., New York (1965).

Cuadro 1. Parámetros importantes del silicio

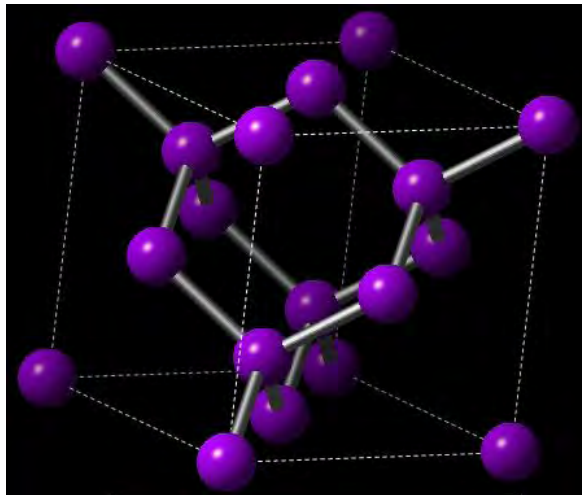
PROPIEDAD	VALOR
Densidad	2330 kg/m ³
Masa Atómica	28.0855 U
Radio Medio	110 pm
Radio Atómico	111 pm
Radio Covalente	111 pm
Radio de Van Der Waals	210 pm
Configuración Electrónica	[Ne] 3s ² 3p ²
Electrones por capa	2, 8, 4
Estados de oxidación	4
Estructura Cristalina	Cubica Centrada en las Caras (FCC)
Punto de Fusión	1687 °K
Punto de Ebullición	3173 °K
Calor de Fusión	50.55 kJ/mol
Presión de Vapor	4.77 Pa (1683 °K)
Electronegatividad	1.9
Calor Específico	700 J/(K*kg)
Conductividad Eléctrica	2.52*10 ⁻⁴ s/m
Conductividad Térmica	148(k*m)

5.1.2. Propiedades cristalográficas. Los átomos en materiales cristalinos se disponen en un patrón periódico que es característico del material. Este patrón puede ser visualizado como una serie de paralelepípedos con átomos en las esquinas. Estos paralelepípedos o células unitarias se repiten en toda la estructura. Hay siete diferentes sistemas de cristales, algunos de ellos tienen variantes con átomos adicionales entre los átomos de la esquina, así que son posibles 14 diferentes estructuras atómicas. Los cristales cúbicos se caracterizan por celdas con partes iguales a lo largo de sus tres ejes. La celda unitaria del cristal cúbico es descrita por una constante de red, que es la longitud de un lado del cubo.

5.1.3. Estructura cristalina. El silicio, al igual que otros aislantes y semiconductores del grupo IV, cristaliza en una estructura reticular de diamantes cúbicos. Cada átomo de silicio posee cuatro enlaces, uno para cada uno de sus cuatros vecinos más cercanos (Figura 2). La estructura puede construirse a partir de dos átomos centrados en las caras (fcc) con un desplazamiento entre sí a lo

largo de una diagonal dentro del cuerpo, la cual tiene una distancia igual a una cuarta parte de la longitud de una de sus caras.

Figura 2. Estructura Cristalina del Silicio²²



5.2. SILICIO POROSO

El SP es una red de silicio cristalino con hendiduras conocidas como poros. Estos poros pueden variar su tamaño desde unos pocos nanómetros hasta unas cuantas micras.

Las propiedades eléctricas y ópticas dependen del nivel de porosidad del material, o sea la cantidad relativa de huecos y silicio.

Los poros se clasifican según el tamaño de su diámetro²³:

- Microporos <2 nm
- Mesoporos 2-50 nm
- Macroporos >50 nm

²² Software CrystalMaker.

²³ Clasificación IUPAC del tamaño del poro.

Por otra parte, el material se puede clasificar según su nivel de porosidad como se muestra en el siguiente cuadro:

Cuadro 2. Clasificación de la porosidad y sus aplicaciones²⁴

(%)	NIVEL DEL POROSIDAD	POTENCIAL DE ÁREAS DE APLICACIÓN
0 - 30	Bajo	Microcapacitores, cuerpo de obleas.
30 - 70	Medio	Micromecanizado, sensores.
70 - 100*	Alto	Diodos de luz, capas antireflectantes.

*Electropulido y decapación de la superficie.

Con el paso de los años se han perfeccionado distintas técnicas de fabricación de SP con el propósito de mejorar sus propiedades, entre las que se encuentran la modificación de los parámetros de formación de la capa porosa, tales como la densidad de corriente, la concentración de la solución electrolítica y la temperatura en el momento del ataque electroquímico.

5.2.1. Antecedentes del silicio poroso. El SP fue descubierto accidentalmente en los años 50's por Uhler²⁵ mientras lijaba una oblea de silicio usando una solución química que contenía ácido fluorhídrico (HF). En ese momento no se le dio mayor relevancia, sino hasta 1990 cuando Leigh Canham²⁶ descubrió que el silicio atacado con una solución química que poseyera un ácido fuerte se vuelve poroso y además presenta fotoluminiscencia en la región visible.

Canham reporto que cuándo una muestra de silicio es atacada durante un tiempo considerable con ácido fluorhídrico después de la fabricación, emite luz roja brillante cuando es iluminado con luz azul o ultra violeta, razón por la cual Canham propuso que la luminiscencia correspondía a la recombinación banda a banda a través de la brecha y que el SP tiene una brecha directa y era debida al confinamiento cuántico, lo cual podría explicar el aumento en la eficiencia por varios órdenes de magnitud. Lehmann y Gösele divulgaron un informe (V.

²⁴ L. T. Canham. Adv. Mater. 7, 1003, 1995.

²⁵ A.Uhler (1956), Bell Syst. Tech.J 35, 333.

²⁶ L. Canham, editor, Properties of Porous Silicon, volume 18 of Emis Datareviews Series, page 223. INSPEC, IEE, London, United Kingdom.

Lehmann y Gosele 1991²⁷) donde expusieron que la brecha del SP es más grande que la del silicio y le imputaron este aumento al confinamiento cuántico. El SP emite luz en el espectro visible a temperatura ambiente (Linnros J. y Lalic N. 1995, Loni A. *et. al* 1995²⁸) y por lo tanto puede aplicarse en la optoelectrónica. Se han fabricado diodos emisores de luz con base en SP (C. Peng. y P. M. Fauchet. 1995²⁹), en donde la eficiencia de la luminiscencia no sólo está en la parte rojo-anaranjado del espectro sino también en todo el espectro visible, desde azul hasta el infrarrojo cercano.

Philippe Fauchet (K. D. Hirschman *et. al* 1996³⁰) en 1996 fabricó un diodo con estructura formada de SP en un microprocesador que emitía luz. Dichos diodos emisores de luz mejoran con rapidez, no obstante son demasiado ineficaces para convertir la electricidad en luz, por lo que no son económicamente viables (L.Tsybeskov *et. al* 1996³¹).

En la Universidad de Toronto, Lorenzo Pavesi, consiguió extraer del silicio algo parecido a la luz de un láser sacando ventaja de los procedimientos reportados por Canham. Pavesi fabrica motas cuánticas (pequeños trozos de silicio de unos pocos nanómetros de ancho, cada uno con sólo unos 500 átomos) disparando un haz de iones hacia un cuarzo (L. Pavesi 1996³²). Estas motas cuánticas demostraron ser buenas emisoras de luz roja.

Pavesi demostró el proceso de emisión estimulada en su material. Cuando se enviaba a la muestra un rayo láser de sondeo del mismo color de la luz emitida aumentaba su brillo. En el transcurso de los años se han desarrollado distintas técnicas de fabricación de SP con el propósito de mejorar sus propiedades ópticas, entre las cuales se modifican los parámetros de formación de SP, como los valores de potencial eléctrico (A. El-Bahar y Y. Nemirovsky 2000³³), variación del electrolito, cambio de la temperatura de fabricación y tiempos de ataque (M. Serviori *et. al* 2001³⁴).

²⁷ V. Lehmann and U Gösele (1991), Appl. Phys. Lett. 58, 856.

²⁸ Linnros J. and Lalic N. (1995). Appl. Phys Lett., 66, 3048.

²⁹ P.M. Fauchet. *Et. all* (1994). Advanced Photonics Materials for Information Technology, editado por S. Etemad. 2144, 34.

³⁰ Fauchet (1996), "A Si-Based Light-Emitting Diode with Room-Temperature.

³¹ K.D Hirschman, L.Tsybeskov, S.P. Duttagupta, and P.M. Fauchet (1996). "Silicon-Based Visible Light-Emitting Devices Integrated Into Microelectronic Circuits" Nature 384, 338.

³² L. Pavesi (1996), J. Appl. Phys. 80, 216.

³³ A. El-Bahar., Y. Nemirovsky (2000)., J. Appl. Phys. 77, 208.

³⁴ M. Serviori, *et all* (2001). Solid State Commun., 118, 85.

5.2.2. Fabricación del silicio poroso. El SP es un material que puede ser fabricado fácilmente y con bajo costo. Existen varias técnicas de fabricación, “*stain etching*” (J. N. Kidder *et. Al* 1992³⁵), “*erosión por chispa*” (R. E. Hummel y S. S. Chang 1993³⁶) y “*anodización electroquímica*”. Por lo general la técnica más habitual de producción es mediante ataque electroquímico del silicio en una disolución de ácido fluorhídrico con otras sustancias, ya que permite la fabricación de capas gruesas y homogéneas. La electroquímica permite un control del espesor y porosidad de la capa que pueden ser fácilmente modificados.

5.2.3. Densidad de Corriente. La densidad de corriente en disoluciones electroquímicas resulta ser uno de los parámetros que fijan el nivel y tipo de porosidad que resulta sobre la superficie de silicio cuando los demás parámetros permanecen constantes. Cuando se incrementa la densidad de corriente, la porosidad aumenta.

5.2.4. Dopado y resistividad de la oblea de silicio. En el silicio la concentración y el tipo de impurezas afectan de manera directa la formación de poros, cambiando sus características físicas y ópticas. Comparando el par de substratos tipo *n* de silicio (mayor concentración de impurezas) con uno tipo *p* de silicio (menor concentración de impurezas), la ventaja del tipo *p*, permite una alta intensidad de luminiscencia pero también un alto nivel de rugosidad en las interfaces. Mientras que por el lado de los substratos tipo *n* resultan tener una interfase más fina, en la cual se obtiene dispersión de la luz, también es posible obtener mayores valores de porosidad pero con la desventaja de que su luminiscencia baja en comparación al silicio tipo *p*.

5.2.5. Formación De Capa Porosa (Anodización). El procedimiento por el cual se lleva a cabo la formación de la capa porosa consiste en crear una disolución anódica, procedimiento por medio del cual se hace circular una corriente eléctrica proveída por una fuente externa de voltaje, el potencial se aplica entre el terminal positivo (ánodo) y el terminal negativo (cátodo), estos terminales se encuentran sumergidos en una solución acuosa, cuya composición puede variar según sea el substrato que se desea atacar.

³⁵ J. N. Kidder, P. S. Williams, T. P. Pearsall, D. T. Schwartz, and B. Z. Nosho, (1992). Appl. Phys. Lett. 61, 2896.

³⁶ R. E. Hummel and S. S. Chang (1993), Appl. Phys. Lett. 62, 1429.

Para este procedimiento se utilizara una celda o pila electroquímica fabricada en teflón, la cual cuenta con un par de láminas en acero inoxidable en dos de sus caras que hacen las veces de electrodos (ánodo y cátodo).

Para realizar la disolución anódica se monta el sustrato del material que se va a atacar químicamente en la posición del ánodo, mientras que el cátodo está constituido por una lámina de platino (Pt), la cual cuenta con buenas características ya que no reacciona químicamente con la solución debido a que este material es inerte. Antes de cerrar el circuito se deja en remojo el sustrato por un tiempo aproximado de 10 minutos. Cuando se cierra el circuito entre la fuente y los electrodos, los portadores se dirigen desde el ánodo (terminal positiva) hacia el cátodo (terminal negativa), proceso en el cual el semiconductor sufre rompimientos de sus moléculas de cristal que se encuentran en la interfase semiconductor-ácido, formando iones moleculares que se dirigen hacia el cátodo y que se disuelven en la solución acuosa, dejando huecos y separaciones en la red cristalina del semiconductor que dan lugar a la formación de poros y otras posibles estructuras.

5.2.6. Composición del electrolito. La composición del electrolito de ácido fluorhídrico usado determina el proceso de anodización, siendo el de ácido fluorhídrico el ácido mayormente utilizado en las soluciones para la formación de SP. El proceso de anodización del silicio, produce burbujas de hidrógeno, las cuales generan irregularidades en la superficie del SP. Para conseguir homogeneidad en la superficie del SP, las burbujas de hidrógeno deben ser disueltas mediante la adición de etanol (alcohol etílico) a la solución química, factor sumamente importante para lograr la homogeneidad de las capas de SP.

Las figura 3 hasta la figura 6 describe el modelo de reacción para silicio tipo p^{37} , esta imagen permite entender la reacción que tienen los sustratos con la solución. Basado en un esquema de oxidación superficial propuesto por Lehmann y Gösele³⁸, con la captura de huecos y seguidamente la infusión de electrones, lo cual lleva a un divalente estado de oxidación del silicio, en donde la superficie del silicio reacciona y sufre cambios continuos entre los átomos de hidrogeno (H) y átomos de flúor en cada cambio del par hueco-electrón. Fundamentalmente el supuesto es que el enlace pasivo en la superficie de silicio con el hidrogeno puede perder un hueco cuando se aplica un potencial, sin embargo los enlaces Si-H son relativamente estables en soluciones acuosas

³⁷ P. Allongue, V. Kielsing, H. Gerischer [Electrochim. Acta (UK) vol.40 (1995) p. 1353]

³⁸ V. Lehmann, U. Gosele [Appl. Phys. Lett. (USA) vol.58 (1991) p.856]

considerando la química general del enlace hídrico de silicio. Por otra parte la absorción fluorhídrica es más importante en la formación del SP como el hidrogeno. Los enlaces energéticos de Si-F son lo más alto posibles en la superficie, lo cual revela que la impregnación fluorhídrica es prevalente en la superficie del silicio.

Figura 3. Pasó 1, modelo de la reacción para la disolución

Ataque de ión fluoruro sobre un encalce Si-H.

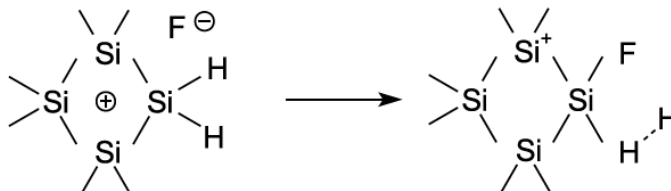


Figura 4. Pasó 2, modelo de la reacción para la disolución

Segundo ataque por un ión fluoruro acompañado de evolución de hidrogeno y la captura de un electron dentro del sustrato.

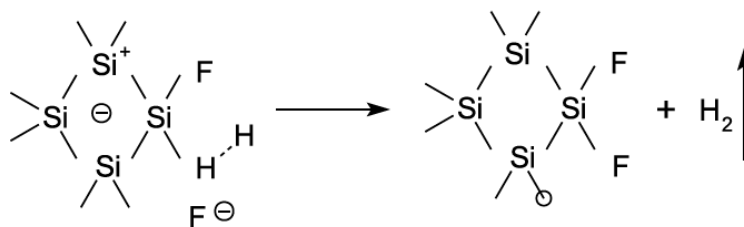


Figura 5. Pasó 3, modelo de la reacción para la disolución

El ácido fluorhídrico ataca a los enlaces traseros Si-Si. Los átomos de la superficie del silicio restantes son enlazados a átomos de hidrogeno y una molécula de tetrafluoruro de silicio.

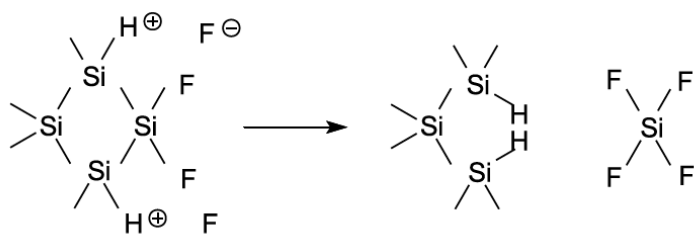
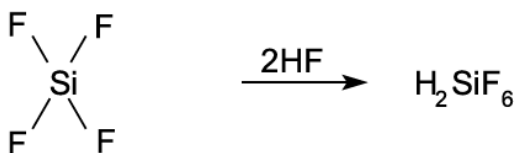


Figura 6. Pasó 4, modelo de la reacción para la disolución

El ácido fluorhídrico ataca a los enlaces traseros Si-Si. Los átomos de la superficie del silicio restantes son enlazados a átomos de hidrogeno y una molécula de tetrafluoruro de silicio.

El tetrafluoruro de silicio (2HF) reacciona con dos moléculas de ácido fluorhídrico (HF) para obtener ácido hexafluorosilícico (H_2SiF_6) y despues ionizarse.



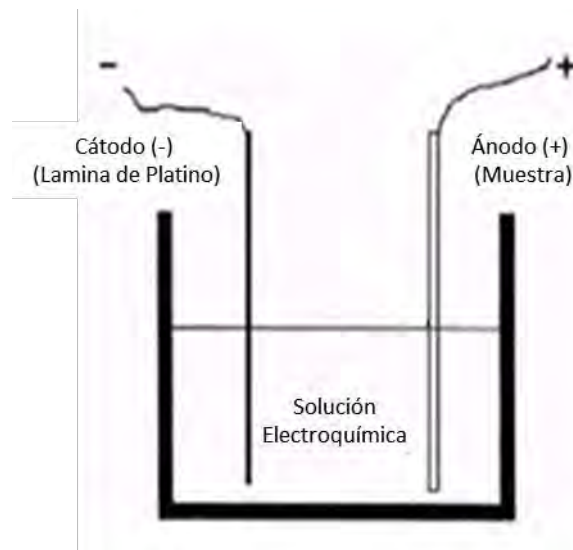
La concentracion de ácido fluorhídrico presente en el electrolito es una variable importante que es necesario considerar. A concentraciones bajas de ácido fluorhídrico se reduce el número de iones durante el proceso de ataque electroquímico. Para sustratos dopados de silicio tipo *p* y para una concentración dada de ácido fluorhídrico la porosidad se incrementa con el incremento de la densidad de corriente. Para una densidad de corriente fija, la porosidad disminuye con la concentración de ácido fluorhídrico.

5.2.7. Efecto del tiempo de anodización. El tiempo de anodización resulta ser un parámetro de control sobresaliente, siguiendo una relación lineal en donde el espesor aumenta con el tiempo de anodización. La porosidad aumenta levemente debido a la disolución química extra de las capas en de ácido fluorhídrico.

5.2.8. Celda electroquímica. La cubeta más simple que se puede utilizar para anodizar el silicio se muestra en la Figura 7, en donde la muestra de silicio hace las veces de ánodo. El cuerpo de la celda está fabricado en un material resistente a la corrosión, generalmente fabricada en teflón. Para este tipo de celdas, la muestra de silicio al hacer las veces de ánodo no se tiene un control en el crecimiento de los poros sobre la superficie, por lo que los poros pueden crecer en cualquier parte de la superficie incluyendo los bordes sin un orden establecido. La ventaja de este equipo es la simplicidad y la capacidad para anodizar estructura, pero la notable desventaja es la falta de uniformidad en la porosidad resultante.

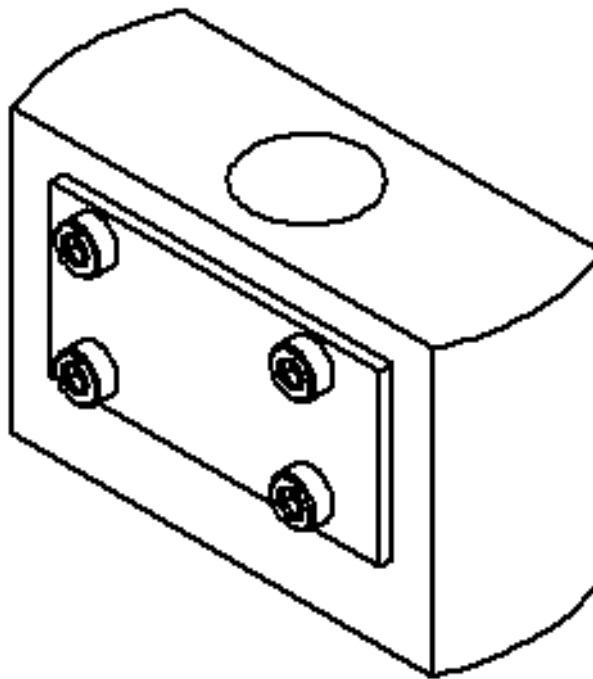
En la siguiente figura se puede observar un ejemplo de las partes que hacen parte al momento de la anodización; las veces de cátodo las hace una lámina de platino, mientras que el ánodo las hace el material que vaya a ser atacado electroquímicamente, para este caso el silicio, ambos se encuentran sumergidos en una solución la cual actúa cuando se aplica una corriente entre el ánodo y cátodo.

Figura 7. Cubeta electroquímica



Para el desarrollo de este proyecto se diseñó y fabricó una cubeta de anodización conocida como “*Cubeta O-ring*”³⁹, en este tipo de celda electroquímica se cuenta con un par de contactos (ánodo, cátodo) en la que una de las caras hace una interfaz entre una lámina de platino y la otra, una interfaz con la muestra de Si aprovechando el uso del contacto en la parte trasera de la oblea. Para este tipo de celda (Figura 8) un contacto de metal se hace en la parte posterior de la oblea y se sella la celda para exponer únicamente la parte frontal de la oblea al electrolito.

Figura 8. Diseño celda electroquímica. Escala 1:1



Para este tipo de celdas, y bajo ciertas condiciones, las capas resultantes son uniformes, excepto las muy cercanas al anillo de contacto con la parte posterior. Este tipo de cubeta, la cual es la más cómodamente usada, conduce a la obtención de capas de SP con buena uniformidad, simplificando la interpretación de las características corriente – voltaje (I-V) y ofreciendo un buen control tanto de la porosidad como del espesor de la capa⁴⁰

³⁹ P. Kleimann, J. Linnros, S. Petersson, Mater. Sci. and Eng B. 60-70 29 (2000).

⁴⁰ FONTHAL RICO, Faruk. Fabricación y Caracterización de Dispositivos Basados en Silicio Poroso Sobre c-Si: Aplicaciones Eléctricas y Ópticas. Tarragona, 2006. Trabajo de grado (Doctor en

El diseño de esta celda será explicado en el Capítulo 7. Los planos de la representación isométrica se encuentran en los Anexos 2 y 3.

5.3. CARACTERIZACIONES

Como se plantea en los objetivos de este trabajo, las caracterizaciones eléctricas en temperatura, caracterizaciones eléctricas en DC y las caracterizaciones eléctricas en AC son en las que se centra este estudio, las demás caracterizaciones (SEM, PCR y XDR) fueron realizadas gracias a que en los laboratorios del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM se abrieron las puertas para realizarlas y complementar el estudio, razón por la cual no se realizaron otras técnicas que podrían arrojar mejores resultados, estas caracterizaciones son un estudio complementario dentro de este proyecto, permitiendo la proyección de futuros estudios para mejores interpretaciones.

5.3.1. Caracterización Eléctrica y en Temperatura. El reporte de fabricación de dispositivos con propiedades fotovoltaicas utilizando capas de silicio poroso se ha registrado en diversas investigaciones. Pero hasta el momento no se tiene una explicación completa sobre los mecanismos de conducción que ocurren en las interfaces metal/substrato. El estudio del comportamiento de la corriente en función del voltaje ayuda a comprender los procesos de transporte de los portadores de carga y la variación de la temperatura permite calcular sus energías de activación, estas dos caracterizaciones son herramientas que nos ayudan a determinar las posibles aplicaciones del material a la hora de realizar dispositivos.

Estas mediciones se llevaron a cabo en un rango entre 200K y 320K en un criostato tipo “dedo frío” en circuito cerrado de helio, en donde el límite de la temperatura inferior fue determinado a partir de las mediciones realizadas, esto mientras se observaba la alta resistividad que presenta el material a bajas temperatura lo que arroja un tiempo de relajación dieléctrico largo.

En la Figura 9 se observa parte del sistema del criostato en donde se realizaron las pruebas de variación de temperatura, en la imagen se detalla la cámara de apantallamiento magnético y a los lados las bobinas para realizar pruebas con

variantes de campo electromagnético, las cuales no fueron utilizadas durante los experimentos.

Figura 9. Criostato

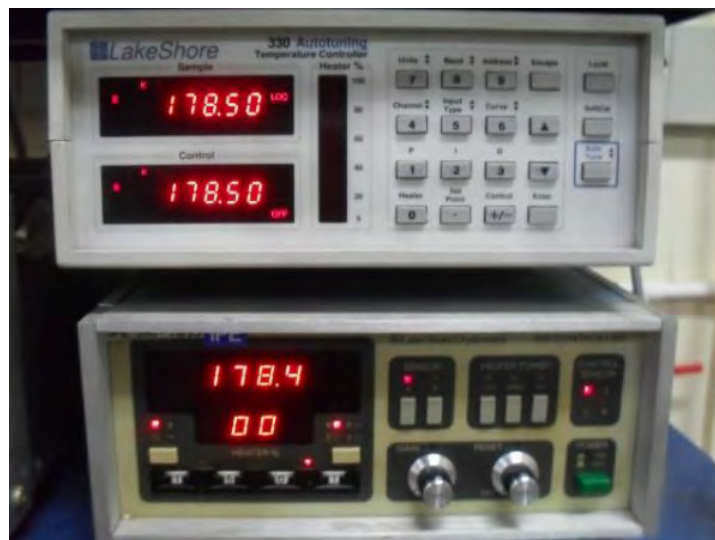


Ubicación: Laboratorio de Bajas Temperaturas, Universidad del Cauca.

5.3.2. Caracterización Eléctrica en DC. Las caracterizaciones Corriente (I) vs Voltaje (V) en la estructura de Silicio Poroso son altamente dependientes de la morfología de los poros conseguidos según los parámetros de crecimiento utilizados durante el ataque electroquímico, además, de la deposición de los metales que hacen las veces de contactos sobre las caras del sustrato. Para aumentar y optimizar el desarrollo eléctrico de futuros dispositivos a desarrollar, es importante conocer los mecanismos físicos de conducción que rigen los comportamientos en la interfaces metal/sustrato/metal. Razón por la cual se utilizan técnicas de caracterización eléctricas Corriente (I) vs Voltaje (V) con otro parámetro extra como la variación de la temperatura.

La Figura 10 muestra dos de los equipos utilizados durante las caracterizaciones eléctricas en DC con variación de la temperatura, ambos equipos son para realizar el control de temperatura, el de la parte superior de la figura es un sistema “330 Auto Tuning Temperature Controller” de la firma Lakeshore, el cual se utilizó solo como medidor de la temperatura para garantizar que la medición del otro equipo indicara el valor correcto. El equipo de la parte inferior de la figura, es un sistema “805 Auto Tuning Temperature Controller” también de la firma Lakeshore, el cual emplea un diodo de silicio como sensor de temperatura y una resistencia de manganina como calentador, con este último equipo se llevó acabo el control de la temperatura.

Figura 10. Equipos para la caracterización eléctrica en DC con dependencia de la temperatura



Ubicación: Laboratorio de Bajas Temperaturas, Universidad del Cauca.

5.3.3. Caracterización Eléctrica en AC. El análisis de las caracterizaciones en AC se estudian cuantificaciones de la respuesta de la conductividad y capacitancia en función de la frecuencia, buscando con ello conocer el parámetros físicos que rigen el material con la frecuencia, examinando la respuesta de la capacitancia de deflexión, capacitancia geométrica, resistencia en serie y resistencia en paralelo para dispositivos de SP.

5.3.4. Caracterización Mediante Radiometría de Foto Portadores (PCR). El desarrollo de Radiometría de Foto Portadores inducida por láser en el infrarrojo (PCR de sus siglas en ingles Photo-Carrier Radiometry) brinda una metodología para la medición de las propiedades de transporte de semiconductores.

Esta técnica ha permitido grandes avances en la medición sin contacto de cuatro parámetros de transporte como son el tiempo de vida y recombinación en volumen, velocidad de recombinación en la superficie (tanto para electrones como para huecos) y el coeficiente de difusión de portadores. Inducida por un láser infrarrojo, la Radiometría de Foto Portadores (PCR) se presenta como una tecnología emergente para el estudio de semiconductores, tanto en la teoría como experimentalmente por medio de imágenes de profundidad obtenidas de la exploración sobre la superficie de substratos de las muestras.

Este método elimina por completo la banda de emisión del infrarrojo térmico en las longitudes de onda entre 8 a 12 μm , esto a diferencia de las señales obtenidas a través de Radiometría Foto Térmica (PTR) que contienen una combinación de las emisiones de la onda portadora y térmica de onda infrarrojas.

En la Figura 11 se muestran los equipos utilizados durante la caracterización de Radiometría de Foto Portadores, esta técnica consta de equipos como un amplificador lock-in, un láser modulado, una mesa de desplazamiento x-y, el juego de lentes para enfocar y reflejar la señal del láser, un detector de infrarrojos y un computador para la realizar la adquisición de datos.

Figura 11. Equipos para la medición de Radiometría de Foto Portadores (PCR)



Ubicación: Laboratorio de Radiometría, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

5.3.5. Caracterización Mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). El límite máximo de aumentos con un microscopio óptico es de aproximadamente 2000x. En consecuencia, algunos elementos estructurales son demasiado finos o pequeños para su observación mediante el microscopio óptico. En estas circunstancias puede ser útil el microscopio electrónico, que es capaz de conseguir aumentos muy superiores.

La imagen de la estructura investigada se genera utilizando haces de electrones en lugar de radiación lumínica. De acuerdo con la mecánica cuántica, un electrón de alta velocidad se comporta como una onda, cuya longitud de onda es inversamente proporcional a su velocidad. Los electrones acelerados a altos voltajes, pueden lograr longitudes de onda del orden de 0.003nm. El elevado poder de resolución de estos microscopios y su gran capacidad de aumento de deben a la corta longitud de onda del haz de electrones. Fundamentalmente opera a través de unas lentes electromagnéticas que enfocan el haz de electrones y

forman la imagen; por lo demás, la geometría de los componentes de este microscopio es igual que la del microscopio óptico.

A partir de lo anterior, se determinó que las técnicas de microscopia son de bastante utilidad para la caracterización de las muestras, razón por la cual el microscopio electrónico de barrido (SEM) es una herramienta de investigación extremadamente útil.

La superficie de la probeta examinada se barre con un haz de electrones y el haz reflejado de electrones (“retrodispersado”) se recoge y se muestra a la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos. La imagen que aparece en la pantalla, que puede fotografiarse, representa las características superficiales de la probeta. La superficie debe ser conductora eléctricamente, independiente de que esté o no pulida y de que se haya sometido o no al ataque químico; debe aplicarse un recubrimiento superficial metálico muy delgado a los materiales no conductores. Esta técnica permite aumentos de 10x a 50000x, con gran profundidad de campo. Equipado con accesorios, el SEM permite el análisis cualitativo y semicuantitativo de la composición elemental de áreas superficiales muy localizadas.

En la Figura 12 se observa el equipo utilizado para obtener las imágenes de SEM, se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido JSM-6060 LV de la firma JEOL.

Figura 12. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)



Ubicación: Laboratorio de Microscopía, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

5.3.6. Caracterización Mediante Difracción de Rayos X (XDR). Gran parte de los conocimientos que se tienen sobre la disposición atómica y molecular de los sólidos es producto de las investigaciones de difracción de rayos X; asimismo, los rayos X siguen teniendo gran importancia en el desarrollo de nuevos materiales.

Para la caracterización de Difracción de Rayos X, fue utilizado un difractómetro de rayos X “MiniFlex” de la firma Regaku que se presenta en la Figura 13.

Figura 13. Instrumento de medición de Difracción de Rayos X (XDR)



Ubicación: Laboratorio de Difracción de Rayos X, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

La difracción de rayos X (XRD) se utiliza para determinar la estructura cristalina y la distancia interplanar. Según la ley de Bragg, un haz de rayos X dirigido a un material cristalino puede experimentar difracción (interferencia constructiva) como resultado de la interacción con una serie de planos atómicos paralelos. El espaciado interplanar es función de los índices de Miller y del parámetro de red, así como la estructura cristalina.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

6.1. PREPARACIÓN DE LA OBLEA

La configuración morfológica del SP y sus propiedades electro/ópticas dependen considerablemente de los parámetros utilizados durante el proceso de fabricación. Un control óptimo de los parámetros es de vital importancia para conseguir un proceso reproducible.

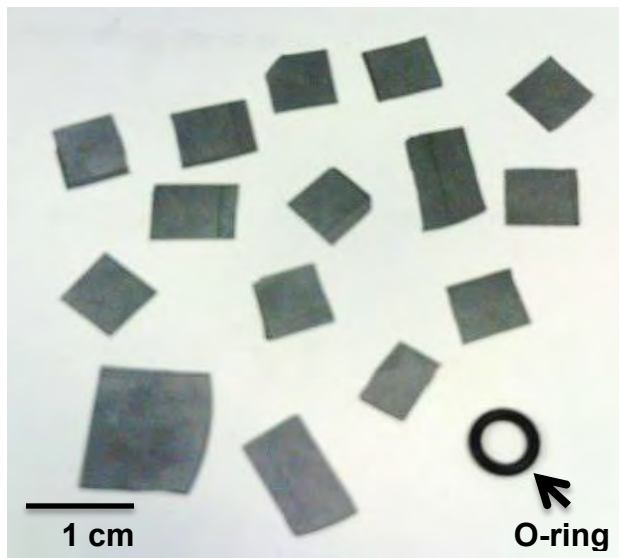
6.1.1. Cribado de la Oblea. El silicio cristalino tipo p se consigue en obleas de 5cm de diámetro (Figura 14), por lo que para poder realizar los experimentos que se desean, la oblea de silicio debe ser cribada en pequeñas partes para su posterior estudio. Dichas partes tienen aproximadamente un área de 0.81cm^2 (Figura 15), área proyectada para realizar los crecimientos de poros.

Figura 14. Oblea de silicio cristalino tipo p



Para cada uno de los pasos experimentales es fundamental la utilización de guantes para no contaminar la muestra con residuos orgánicos presentes en la piel, además como medida de seguridad por las sustancias químicas utilizadas.

Figura 15. Muestras de silicio cristalino tipo *p* cribadas



En la Figura 15 se observa el o-ring (empaquetado) de forma circular, que se encuentra en la parte inferior derecha de la figura, el cual es el referente para el área que será atacada en la disolución catódica, detalles que se tratarán más adelante.

6.1.2. Limpieza de Muestras. El paso a seguir después del cribado de la oblea de silicio, consiste en la limpieza de las muestras conseguidas, para este caso se consiguieron 15 piezas con diferentes áreas, pero que conservan el área requerida por el referente. La limpieza consta de 3 pasos, los cuales son poner las muestras en un agitador con diferentes soluciones acuosas; el cuadro 3 detalla los pasos que se siguieron.

Cuadro 3. Pasos seguidos para la limpieza de las muestras de silicio

PASO N°	SOLUCIÓN	RELACIÓN	TIEMPO (MIN)	TEMPERATURA (°C)
1	Acetona ($\text{CH}_3(\text{Co})\text{CH}_3$)	1	10	55
2	Hidróxido de Amonio (NH_4OH), Peróxido de Hidrogeno (H_2O_2), Agua Destilada	5:1:1	20	80
3	Ácido Clorhídrico (HCL), Peróxido de Hidrogeno (H_2O_2) y Agua Destilada	6:1:1	20	80

Durante los tres pasos de limpieza, como se indica en la Tabla 3, las muestras son depositadas en un recipiente de teflón gracias a que este material posee una superficie antiadherente y de fácil limpieza, además puede ser utilizado en temperaturas desde los -80°C hasta los 240°C , la cual por sus características físicas provee una buena transferencia de calor. Dentro del recipiente la solución correspondiente es expuesta a altas temperaturas en un agitador magnético Thermo Scientific SP131325 (Figura 16), en el paso 1 la temperatura no debe superar el punto de ebullición de la acetona ($56,3^\circ\text{C}$), en los pasos 2 y 3 las altas temperaturas, 80°C para ambos pasos, son utilizadas para minimizar el exceso en la descomposición térmica del peróxido de hidrogeno (H_2O_2). El primer paso básicamente se aplica para eliminar grasas, aceites y los residuos orgánicos que se depositan en la superficie por la manipulación de las muestras; por desgracia el primer solvente deja sus propios residuos por lo que posteriormente, el segundo paso fue diseñado para eliminar de la superficie películas orgánicas restantes, elementos del grupo IB y IIB que se pueden encontrar en la oblea, estos son disueltos y separados por acción del hidróxido de amonio (NH_4OH); por último, el tercer paso es implementado para eliminar iones alcalinos y cationes de aluminio (Al), hierro (Fe) y magnesio (Mg), este último procedimiento también elimina contaminantes metálicos que no fueron retirados en su totalidad en el segundo paso. Durante el transcurso del paso 2 al 3, las muestras son bañadas en etanol para evitar la oxidación producida por el medio⁴¹.

⁴¹ W. Kern. "The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology". J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 6, June 1990. The Electrochemical Society, Inc. p. 1888 (1990).

Figura 16. Mecanismo de limpieza de muestras sobre agitador magnético



Ubicación: Laboratorio de Alimentos (Propiedades Fisicoquímicas), Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

Cabe señalar que para cada uno de los pasos indicados, la temperatura fue graduada y controlada a partir del control de temperatura de la plancha del agitador magnético y para garantizar que la temperatura era la deseada en el interior del recipiente de teflón, dentro de este fue la temperatura en la solución fue medida con un termómetro de vidrio.

6.1.3. Evaporación de Capa Conductora (Deposición de Contactos de Aluminio y Oro). Una vez se termina con el proceso de limpieza de las muestras, de aquí en adelante es de suma importancia la correcta manipulación de las muestras, es decir, utilizar guantes y las herramientas necesarias para manejarlas.

En la Figura 17, se observan las muestras antes del proceso de metalizado, estas son cubiertas en el centro con cinta adhesiva de papel para generar los contactos en los extremos.

Figura 17. Muestras de silicio antes del proceso de metalización



Ya teniendo los substratos limpios, deben pasar a formar un circuito con las placas de la celda electroquímica, razón por la cual deben ser conectados a esta. Para que dicha conexión cuente con la conductividad requerida es necesario que las muestras pasen por un proceso denominado metalización o recubrimiento trasero, el cual consiste en evaporar por el lado posterior de la oblea un recubrimiento metálico. En este caso se realizaron dos deposiciones, la primera consiste en una capa de aluminio, la cual posee un potencial químico muy cercano al potencial químico de la superficie del Silicio, realizada en una campana evaporadora (Figura 18); y como segunda deposición fue una capa de Oro (Figura 19) en una evaporadora por plasma EMS 550 Sputter Coater, acabado que hace más fácil la conexión.

Figura 18. Mecanismo de metalización de aluminio sobre las muestras



Ubicación: Laboratorio de Películas Delgadas, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

Figura 19. Mecanismo de metalización de oro sobre las muestras, posterior a la deposición de Al



Ubicación: Laboratorio de Microscopía, Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

Finalmente, las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico en un horno Thermolyne 21100 Tube Furnace (Figura 20), a temperatura de 600°C durante un tiempo de 60 minutos. Tratamiento que es realizado en un ambiente no oxidante con gas de argón (Ar)^{42,43} por sus propiedades no corrosivas y ser un gas químicamente inerte, se utiliza para purgar la superficie metálica sometida a tratamiento térmico. Así se evita la oxidación de los sustratos.

Figura 20. Tratamiento térmico de las muestras posterior a la metalización



Ubicación: Laboratorio de Alimentos (Propiedades Fisicoquímicas), Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM.

La siguiente figura muestra los sustratos de silicio sobre un portamuestras después de la deposición de las capas de aluminio de y de oro.

⁴² T. Y. Tan and U. Gösele. Appl. Phys. A 37 (1985).

⁴³ M. W. Jenkins. J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 757.

Figura 21. Muestras de silicio después del proceso de metalización



6.1.4. Ataque Electroquímico. Para el caso del silicio tipo p se utilizó una solución de ácido fluorhídrico y de etanol, ambas al 50% de concentración, haciendo una relación en volumen 1:1.

La composición del electrolito de ácido fluorhídrico usado determina el proceso de anodización, siendo el ácido más comúnmente en la formación de SP. El proceso de anodización de silicio, produce burbujas de hidrógeno, el cual induce una irregularidad en la superficie del SP. Para mejorar la homogeneidad de la superficie en SP, las burbujas de hidrógeno deben ser removidas mediante la adición de etanol al electrolito de ácido fluorhídrico. Esto es muy importante para la homogeneidad de las capas de SP.

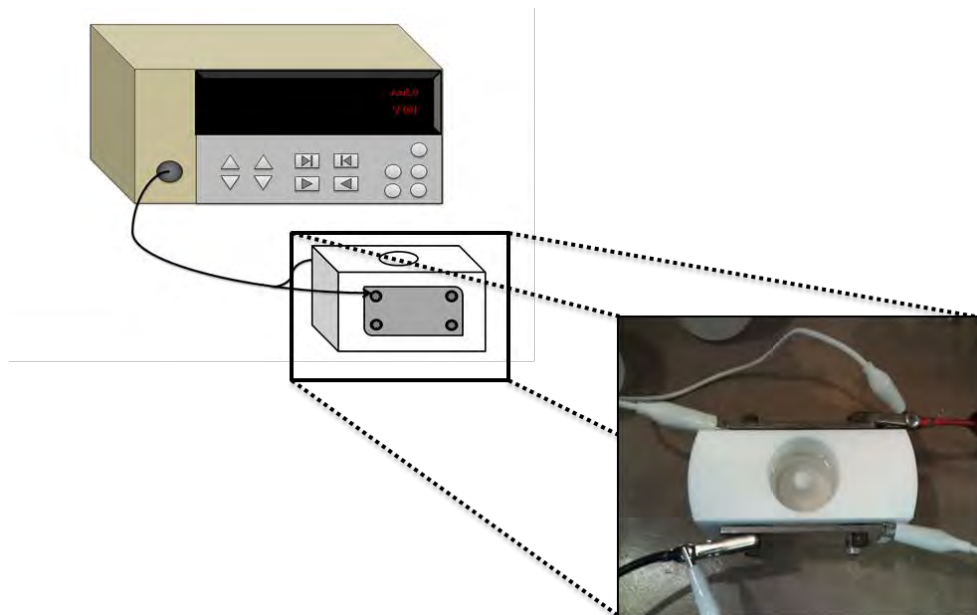
Se ha demostrado que la solución de etanol en ácido fluorhídrico infiltra completamente los poros. Por otro lado, una solución de ácido fluorhídrico puro no infiltra los poros debido a la permeabilidad y capilaridad del fenómeno, esto es muy importante en la interfaces finas entre silicio y SP y también en la uniformidad del espesor y el nivel de porosidad de la capa. Cuando la anodización es llevada solo con ácido fluorhídrico, el electrolito no infiltra completamente el poro y la propagación del poro no es uniforme produciendo de eso modo interfaces rugosas y espesores poco homogéneos, por esto, es importante adicional al electrolito, a

fin que las interfaces entre el silicio y el SP sean uniformes, así como los espesores.

En la Figura 22 se observa el esquema de conexión para el proceso de ataque electroquímico, en donde se empleó la celda conectada en serie con una fuente de corriente controlada Keithley de referencia 6220. Los ataques se realizaron en la celda debido a que se puede tener un control en el área de ataque y de esta forma (si se desea) calcular la densidad de corriente sobre el sustrato.

La densidad de corriente (J) en disoluciones electroquímicas, es uno de los parámetros que determinan la porosidad de las capas de SP cuando las otras variables permanecen constantes. Por ejemplo, si se incrementa J , la porosidad aumenta. Los átomos de silicio son disueltos como complejo de SiF_6^{2-} , el cual requiere la presencia de iones F^- por el electrolito de ácido fluorhídrico y cargas positivas (huecos) de las obleas de silicio. La J está determinada por la difusión de los iones F^- o de los huecos.

Figura 22. Esquema de conexión del ataque electroquímico



Para el caso que J es alta, la difusión de los iones F^- a la interfaz es menor que el transporte de huecos. En esta situación, la superficie superior de los átomos de

silicio está saturada con huecos, y cada ión que migra es unido con un hueco al disolver el silicio. Este proceso es llamado electropulido (100% de porosidad), que es un caso de disolución de silicio. Sin embargo, cuando la densidad de corriente es baja, hay suficientes iones que están presentes en la interfaz y pocos huecos. Debido a la distribución típica del campo eléctrico en las irregularidades de superficie, la facilidad con que los huecos llegan a la superficie es menor, por tanto el crecimiento de poro ocurre en el sustrato de silicio. En la Tabla 4 se detallan observar los parámetros de ataque electroquímico de los sustratos elegidos para el estudio.

Los crecimientos se realizaron variando los tiempos de ataque y la corriente suministrada por la fuente. Como se indica, los valores de la corriente también fueron un parámetro que se variaba, pero al realizar los experimentos para valores distintos de 0.3mA no se obtuvieron buenos resultados sobre las superficies atacadas, no presentaron a “simple vista” lo esperado de una muestra de SP, razón por la cual se decidió trabajar con la corriente constante, pero variando los tiempo de ataque (ver Anexo A.).

En total realizaron 26 ataques electroquímicos sobre silicio, consiguiendo los mejores resultados para muestras atacadas durante 60, 90, 120 y 180 segundos.

Cuadro 4. Parámetros de ataque electroquímico

MUESTRA	SUBSTRATO	AREA ATACADA (cm ²)	CORRIENTE CONTROLADA (mA)	TIEMPO DE ATAQUE (seg)	DENSIDAD DE CORRIENTE (J) (mA/cm ²)
M1	p-Si	0.442	0.3	60	0.68
M2	p-Si	0.442	0.3	90	0.68
M3	p-Si	0.442	0.3	120	0.68
M4	p-Si	0.442	0.3	180	0.68

A diferencia de los parámetros utilizados en la disolución anódica, los cuales fueron utilizados a partir de otros experimentos realizados por otros autores, los valores de corriente y los tiempos de ataque fueron seleccionados a partir de diferentes ensayos después de conseguir resultados considerablemente buenos. Descartando de esta forma los sustratos en los cuales no se podían apreciar una capa homogénea de SP.

7. RESULTADOS Y DISCUSIONES

7.1. DISEÑO DEL PORTAMUESTRA

Como se plantea al inicio, uno de los objetivos del presente trabajo es el diseño y fabricación de un portamuestra que posea características que permitan realizar las mediciones eléctricas de manera correcta. El portamuestra debe contar con una “cama” en la cual se pueda depositar la muestra a ser caracterizada, debe contar con un sistema que permita realizar las medidas, ya sea por medio de pines o cables, el material debe ser buen conductor de calor y buen conductor eléctrico y como último parámetro que se ajuste perfectamente al dedo frio del criostato que será utilizado.

Los portamuestras fueron diseñados para ser utilizados sobre un criostato, el cual permite variar la temperatura de las muestras para realizar el análisis corriente/tensión/temperatura. El paso del gas enfriador hasta el portamuestras se da a través de una barra de transferencia que se encuentra aislada térmicamente para reducir al máximo la evaporación del gas, esta barra finalmente conecta con el “Cold finger cryostat” (dedo frio), el cual se puede observar en la Figura 5. Esta parte del sistema que está conectado con la muestra, incluye una cabeza de cobre con orificios para fijar el portamuestras.

Partiendo de lo anterior, se realizó el primer diseño de portamuestra y posterior fabricación, pero debido al no haber tenido en cuenta la cámara de apantallamiento magnético que protege al dedo frio en el criostato, que también hace las veces de cámara de vacío, las dimensiones después de maquinado del portamuestra de este primer diseño se excedieron y fue imposible utilizarlo, error que fue corregido con el diseño de otro portamuestra pero esta vez teniendo en cuenta todos los parámetros necesarios para su diseño y fabricación.

En las siguientes figuras se pueden observar las diferentes vistas del primer prototipo (Figuras 23, 24(a) y 24(b)) con su respectivo diseño maquinado (Figura 26).

Figura 23. Vista isométrica del portamuestras versión 1

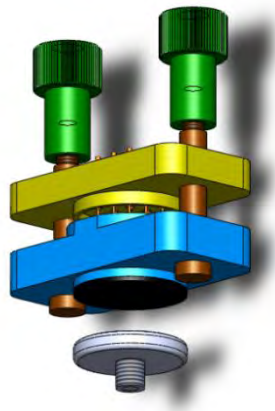
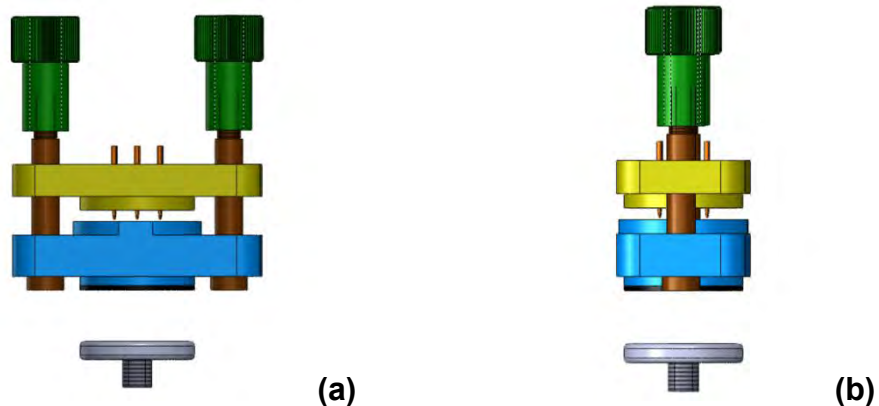


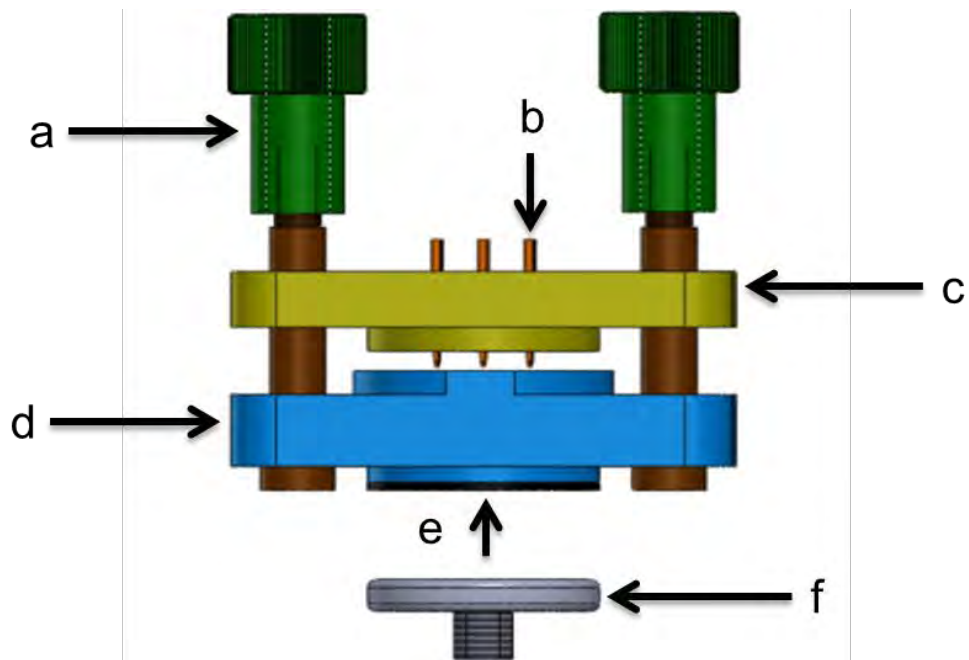
Figura 24. Vista frontal (a) y lateral (b) del portamuestras versión 1



En la Figura 25 se detallan cada una de las partes del primer portamuestra diseñado (escala 1:1).

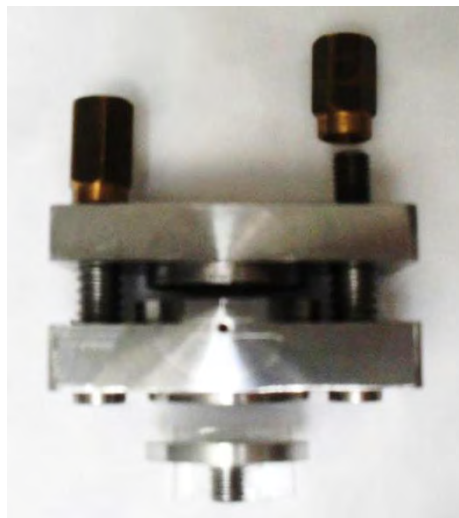
En la figura anterior, “a” representa un tornillo para ajustar las dos caras “c” y “d” del portamuestra, “c” es la cara superior, la cual cuenta con un juego de pogopines “b” que realizarán el contacto sobre la muestra que se encuentra en “d” y realizar las mediciones eléctricas. “e” representa una pasta que aísla eléctricamente el portamuestra del resto del criostato, esta pasta es buena conductora de calor, razón por la cual es utilizada. Por último, “f” es la rosca por medio de la cual se sujeta el portamuestra al dedo frío.

Figura 25. Partes del portamuestra versión 1



La siguiente figura (Figura 26) muestra la versión 1 del portamuestra maquina, el cual no fue utilizado por razones que ya fueron explicadas.

Figura 26. Portamuestra maquinado, versión 1



Posterior a lo anterior, se paso a rediseñar un nuevo portamuestras, haciendo practicamente un diseño nuevo que asegurara su perfecto ajuste dentro de la camara de apantallamiento magnetico del criostado y dentro de la roca del dedo frio. Las siguientes figuras (Figura 27, 28(a) y 28(b)) muestran el diseño final de portamuestra que fue utilizado. Las figuras estan representadas a escala 1:2.

Figura 27. Vista isométrica del portamuestras versión 2 (final)

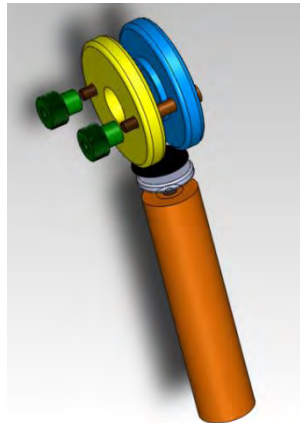
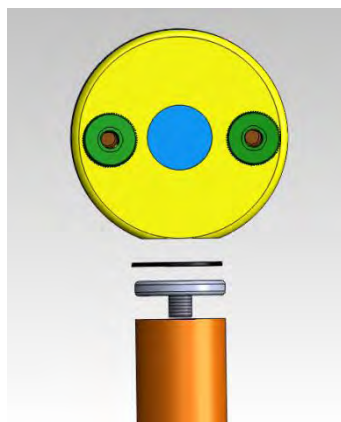
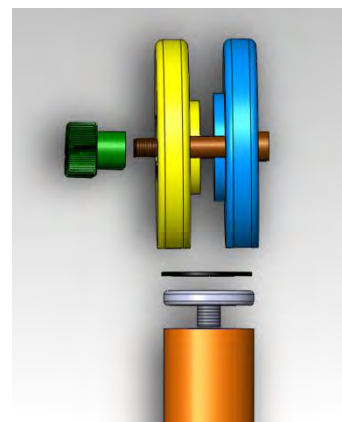


Figura 28. Vista frontal (a) y lateral (b) del portamuestras versión 2 (final)



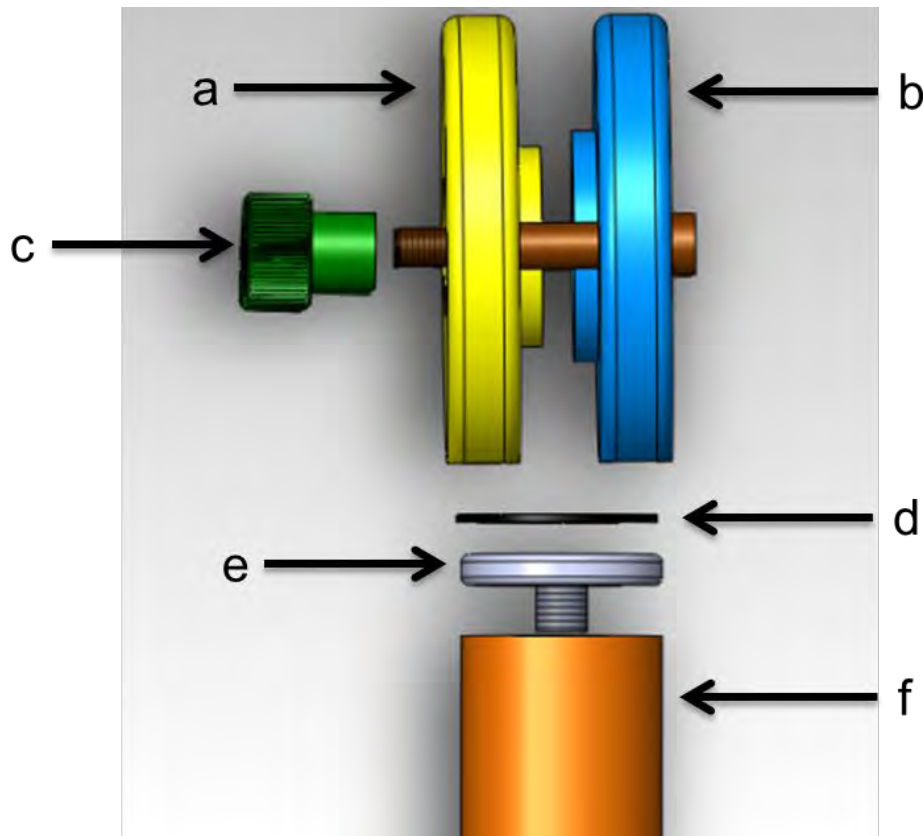
(a)



(b)

La Figura 29 detalla cada una de las partes de la versión 2 del portamuestra, conservando casi las mismas partes que la versión 1 pero cambiando considerablemente de forma.

Figura 29. Partes del portamuestra versión 2



En la figura anterior se puede evidenciar que el diseño del portamuestra (a escala 2:1) conserva los mismos parámetros tenidos en cuenta en la versión 1, sin embargo la forma de esta difiere mucho de la primera versión. “a” es la catedral o tapa del portamuestra, la cual cuenta con un agujero para realizar futuras mediciones eléctricas con variaciones de luz, por esta misma cara es por donde se conectan los cables para realizar las mediciones eléctricas. “b” es la cara en donde se depositará la muestra a caracterizar, “c” son los tornillos que se utilizan para ajustar las dos caras, “d” es la pasta aislante eléctrica conductora de calor, “e” es la rosca que ajusta el portamuestra al dedo frío y “f” representa el dedo frío del criostato, este último no hace parte del diseño del portamuestra.

Después de pasar por la etapa de diseño, se realizó el maquinado de la pieza dando como resultado lo que se observa en la Figura 30.

Figura 30. Portamuestra mecanizado



La pieza fue fabricada en acero inoxidable por resistencia a la corrosión, cuenta con 4 cables conductores en cobre que permite realizar mediciones por los métodos de 2 o 4 puntas, conectando de modo tal que se puede medir por debajo o encima de la muestra. En el momento de realizar las mediciones de temperatura se aplica una pasta aislante sobre la base del portamuestra en donde va el sustrato, esto con el fin de aislar eléctricamente el portamuestra de la muestra a caracterizar, este aislante cuenta con la propiedad de ser buen conductor térmico y ser aislante eléctrico.

A continuación se presenta una imagen (Figura 31) del portamuestra sin la tapa superior y con una muestra de SP con las 4 puntas de cable soldadas antes de realizar una de las mediciones.

Figura 31. Portamuestra con sustrato de SP previo a caracterización eléctrica



Los planos de la representación isométrica de las caras del portamuestra con sus dimensiones y escala se encuentran anexados al final de este trabajo. (Anexos D y E).

7.2. CELDA (PILA) ELECTROQUÍMICA

El cuerpo de la celda electroquímica fue fabricado en politetrafluoretileno (teflón, PTFE) debido a sus propiedades antiadherentes y resistencia a la corrosión, el teflón posee una resistencia a agentes químicos que lo hace prácticamente inerte contra casi todos los elementos y compuestos conocidos. Por otra parte el PTFE es un excelente aislante y dieléctrico, además de que es un material de fácil maquinado mecánico.

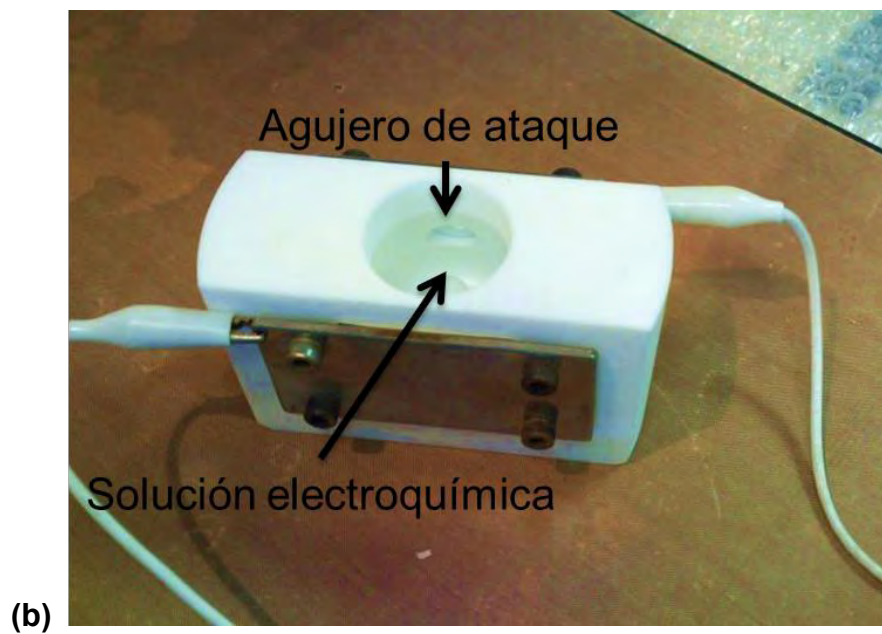
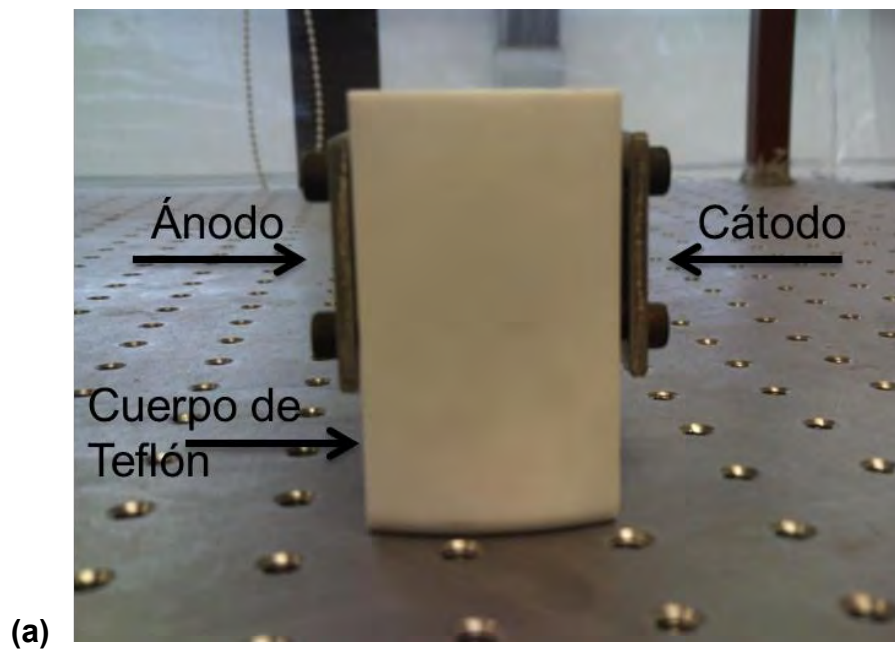
Figura 32. Celda electroquímica durante ataque electroquímico sobre silicio



Los electrodos en esta pila electroquímica son un par de placas fabricadas en acero inoxidable debido a su buena resistencia a la corrosión. Una de las placas tiene una interfaz con una lámina de platino, mientras la otra placa hace la interfaz con la muestra que será atacada electroquímicamente.

En una de las caras de la celda se encuentra el anillo donde se coloca la muestra que va ser atacada, en la otra cara está ubicado el electrodo de platino.

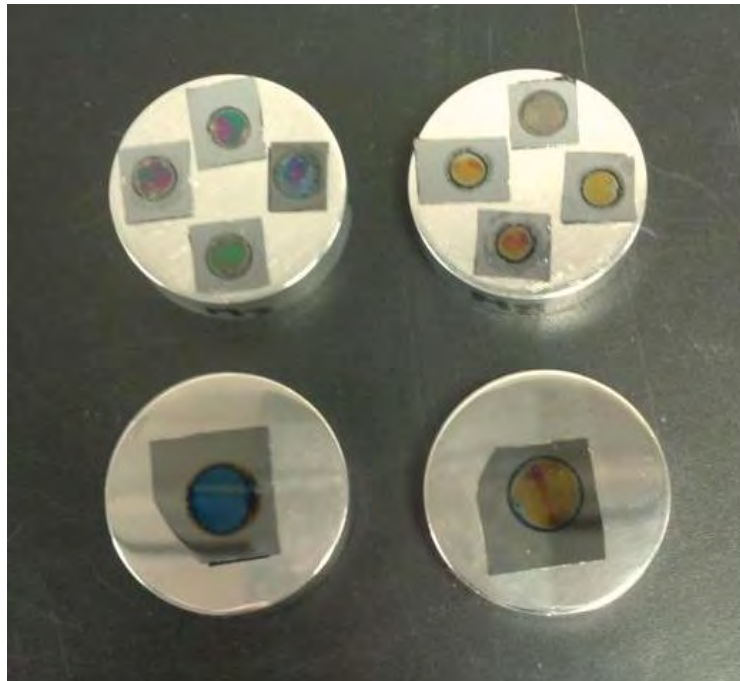
Figura 33. Vistas de la celda electroquímica para ataque electroquímico (a) lateral, (b) superior



La figura anterior muestra la celda utilizada, esta celda electrolítica es una celda electroquímica en la que una fuente externa de corriente impulsa una reacción no espontánea entre sus terminales. Para esta formación se controlan los parámetros del proceso como la densidad de corriente y el voltaje de referencia aplicados en la oblea de silicio.

Después de pasar por cada uno de los puntos citados en los capítulos anteriores, desde el diseño y maquinado del portamuestra, el cribado, limpieza y preparación de la oblea de silicio para ser atacada electroquímicamente. Posterior al retiro de la muestra ya fabricada en la solución electrolítica, se realiza una inspección visual de la superficie a simple vista sin ayuda ningún tipo de instrumento (Figura 34). De esta manera cualitativamente se determina si el resultado de la muestra es “aceptable” o “no aceptable” para continuar con el proceso de caracterización.

Figura 34. Resultado de los sustratos de Si atacado (PS)



En la figura anterior se presentan los resultados obtenidos sobre sustratos de silicio tipo *p* atacado electroquímicamente con diferentes tiempos de ataque y un valor de corriente constante. Dichos tiempos fueron los siguientes: parte superior de izquierda a derecha: 180 segundos y 60 segundos; parte inferior de izquierda a

derecha: 120 segundos y 90 segundos. Para que una muestra sea aceptable debe cumplir con los siguientes parámetros:

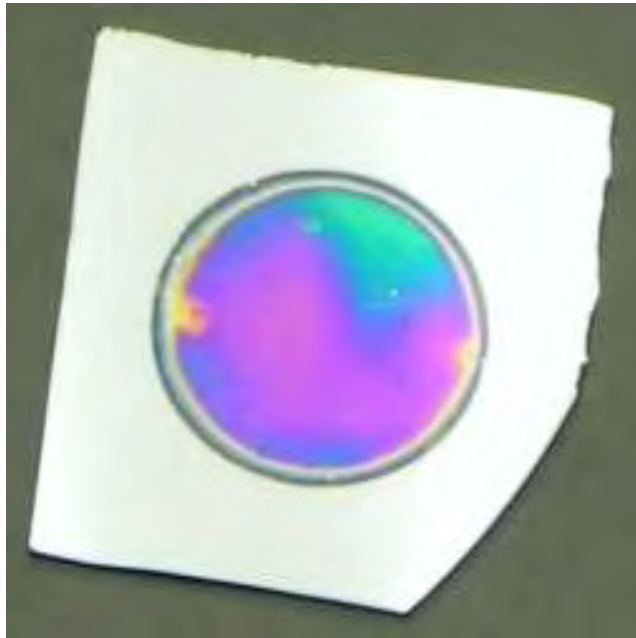
- Superficie homogénea.
- Homogeneidad ante la reflexión de la luz.
- No tener rupturas.
- Superficie sin prominencias.

Lo colores sobre la superficie del material ayudan a identificar la profundidad del poro y la homogeneidad sobre la extensión de la muestra; colores fríos indican un tamaño mayor del poro, mientras los colores cálidos indican tamaños de poros menos profundos. En un capítulo siguiente en donde se trata la caracterización por medio de la Radiometría de Foto Portadores se podrá corroborar la homogeneidad porosa sobre la superficie y el tamaño del poro.

Después de cumplir con cada uno de los puntos anteriores, la muestra es calificada como “aceptable” y es seleccionada para ser caracterizada. Las muestra que presentan las características citadas anteriormente y como se observa en la Figura 35, son seleccionadas como aptas para ser caracterizadas, razón por la cual las muestras que se muestran en la Figura 34 fueron seleccionadas.

La siguiente figura muestra un sustrato de silicio poroso atacado electroquímicamente por un tiempo de 180 segundos; se puede observar una superficie casi homogénea con algunas zonas de color cálido, esto debido a la formación de burbujas de agua sobre la superficie de la muestra en el momento en que se encuentra sumergida en la solución química. También se puede evidenciar claramente la barrera circular que genera el empaque del polímero (o-ring), permitiendo conservar una zona sin atacar del silicio.

Figura 35. Resultado esperado de substrato de SP



A continuación se presenta la caracterización eléctrica en DC y AC de la estructura Metal/Silicio Poroso. Como se ha venido mencionando, estas capas de silicio poroso fueron preparadas por medio de un ataque electroquímico con base a un substrato de silicio tipo p con orientación (100), utilizando cortos tiempos de ataque (60, 90, 120 y 180 segundos) para una generación de baja porosidad. Se estudiaron dos estructuras una tipo conductor Ag/PS/Al y la otra tipo diodo Ag/PS/p-Si/Al. Se obtuvieron los valores de los parámetros de ajuste de acuerdo al modelo propuesto de circuito electrónico correspondiente a las medidas en AC de la muestra fabricada. Para asegurar una mayor exactitud y confiabilidad de los valores y sus respectivas simulaciones se hallaron mediante el software de caracterización electrónica CEALab®.

Para las caracterizaciones eléctricas fue necesario realizar una deposición de pintura de plata (Ag) sobre la superficie del material atacado para tener los contactos sobre los que se realizaran las mediciones, tanto para excitar el material como para tomar las medidas. Un contacto de aluminio (Al) fue depositado en la parte inferior de la oblea.

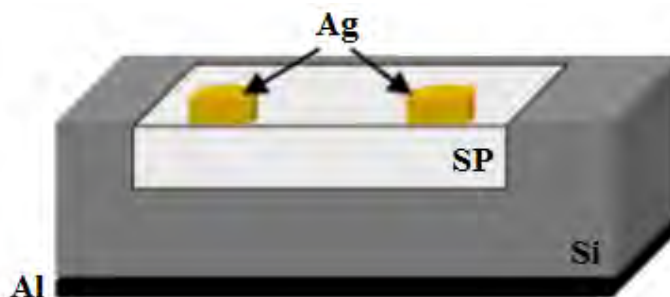
7.3. RESULTADOS CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA EN DC

Se fabricaron dos tipos de dispositivos electrónicos utilizando como material base obleas de silicio cristalino tipo p de orientación (100) y con una resistividad nominal de 1 a 10 $\Omega \cdot \text{cm}$. Las estructuras constituidas por una capa de plata depositada sobre la oblea de silicio se denotan como Ag/PS/Al, y las constituidas por una bicapa de plata-oro depositada sobre una capa de silicio poroso formado por oxidación anódica del sustrato de silicio se denotan como Ag/PS/p-Si/Al. Las películas metálicas se depositaron por evaporación en un sistema de alto vacío tipo Balserz BAE250T. La evaporación se realizó por efecto Joule, luego que el sistema alcanza un nivel de vacío de 10^{-5} mbar, mediante la aplicación de una corriente entre 2,8 A y 3 A a una cazuela de molibdeno que contiene el metal a evaporar. Para la formación del Silicio Poroso se empleó el método de oxidación anódica en una solución de ácido fluorhídrico [4]. Para formar los contactos óhmicos de los dispositivos se utilizó indio y plata, al 99.99% de pureza.

Las caracterizaciones corriente – voltaje (I-V) de los dos tipos de estructuras dependen de las dimensiones de los poros, las condiciones del ataque electroquímico, del tratamiento térmico y la metalización sobre la superficie. De este modo, para conseguir un desarrollo óptimo de estas estructuras es necesario comprender los mecanismos físicos que rigen los contactos eléctricos sobre la superficie de la capa porosa.

En términos generales, después de analizar los resultados, se obtiene que los mecanismos de transporte que rigen el comportamiento de las estructuras dependan de las condiciones de fabricación específica de cada estructura.

Figura 36. Representación de la estructura de los substratos caracterizados (metal/SP/silicio/metal)



Para realizar caracterizaciones eléctricas tipo conductor, se realiza una conexión entre dos conductores que se encuentran sobre la superficie del silicio poroso, en este caso se hace un circuito entre dos puntos de Ag para realizar mediciones por medio del método de cuatro puntas. Por otra lado las caracterizaciones tipo diodo son realizadas entre el conductor depositado sobre la superficie del silicio poroso y la película conductora de aluminio en la cara posterior de la estructura.

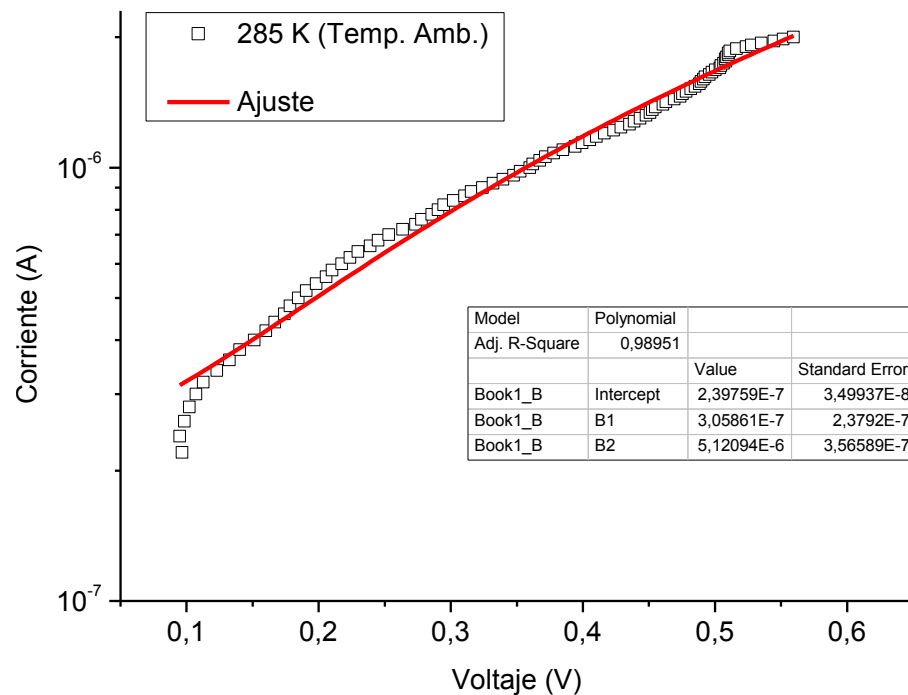
La siguiente curva (Figura 37) muestra la primera prueba realizada durante la caracterización eléctrica para DC, dicha caracterización fue realizada con la muestra 1 (M1) a temperatura ambiente con el fin de caracterizar (calibrar) los equipos de medición. A partir de la curva obtenida para los valores de corriente y voltaje, se determinó el funcionamiento correcto de los equipos de medición en concordancia con otras mediciones ya reportadas⁴⁴ para similares valores de corriente-voltaje. Corroborado con lo anterior, se prosiguió a realizar las mediciones correspondientes para cada uno de las muestras.

La caracterización consta de una fuente de corriente eléctrica, la cual excita la muestra en un rango de corriente entre los 0 A hasta los $\pm 2 \mu\text{A}$ hasta que la fuente se satura. Lo anterior va arrojando una variación de voltaje según el valor de la resistencia en la muestra, de esta manera se obtiene una curva característica I-V-T (Corriente-Voltaje-Temperatura) con la cual se puede obtener el valor de la resistencia por medio de la Ley de Ohm para un valor de corriente fija en las muestras caracterizadas ($0,82 \mu\text{A}$).

Basados en la bibliografía, se espera que los resultados sean representados por un patrón como el de la Figura 37, teniendo también el comportamiento de la curva de un diodo para rangos de voltaje determinados. Por esta razón se intuye que serán representados pobremente por una línea recta (ajuste lineal). En este caso, se ajusta mejor una curva a los datos, para ello se realizó un ajuste por medio de una regresión polinomial.

⁴⁴ Z. Chen, T. Y. Lee, G. Bosman; Electrical Characterization and Modeling of wide-band-gap Porous Silicon p-n diodes.

Figura 37. Caracterización del equipo DC



La curva corriente-voltaje-temperatura (I-V-T) de la Figura 38, presenta el comportamiento registrado para la muestra 2 (M2), se observan las curvas características corriente vs. voltaje para seis mediciones en la estructura Ag/SP/Si/Al dependiente de la temperatura en un rango dentro de los 240 K a 320 K. Se puede observar que el comportamiento de la corriente se va haciendo menor⁴⁵ a medida que se hace un descenso de la temperatura, esto nos muestra como a bajas temperaturas y un aumento del voltaje la corriente se hace menor, demostrando un aumento en la resistencia de la muestra, la estructura corresponde a la respuesta característica de un semiconductor debido a que presenta un acrecimiento de la resistencia respecto a la disminución de la temperatura.

⁴⁵ M. Chavarria, F. Fonthal, "Electrical characterization and dielectric relaxation of Au/porous silicon contacts", Advances in Electroceramic Materials: Ceramic Transactions Series, 204, Wiley, New Jersey, June 2009.

Dentro de estas características se puede incluir la dependencia de la resistividad respecto a la temperatura debido a la variación exponencial de la densidad de portadores libres, arrojando una curva de una función exponencial inversa (función logarítmica).

Los símbolos para las temperaturas de 280 K y 285 K (temperatura ambiente) están casi sobrepuestos por la mínima diferencia en la variación de la temperatura.

Con el fin de entender estos resultados, se realizó una medición de corriente entre dos puntos del contacto metálico sobre la superficie porosa, se obtuvo una curva con una pequeña rectificación pero sin un buen contacto óhmico. En la Figura 38 se muestra el modelo eléctrico utilizado para el estudio de las características eléctricas en DC de las medidas experimentales.

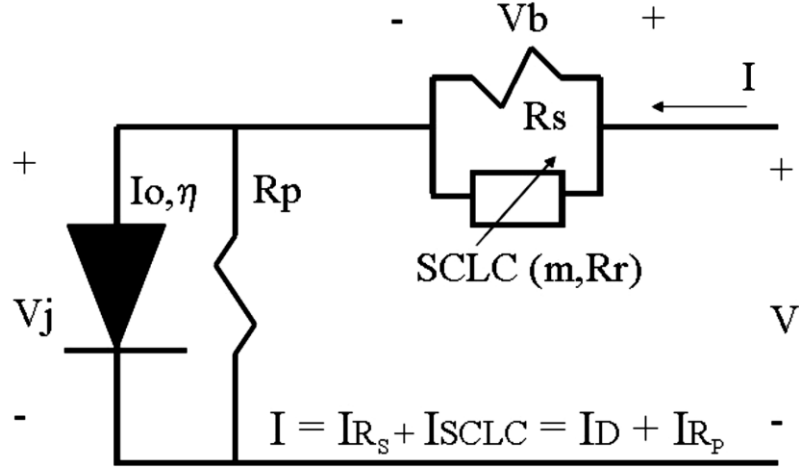
El voltaje aplicado a la estructura (V) en el circuito se puede definir entre la caída de tensión debida al diodo (V_j) y la caída de tensión debida a elementos parásitos en la unión (V_b), de forma que se cumple $V = V_j + V_b$ ⁴⁶. La corriente que circula por la estructura puede describirse como un diodo real, con resistencia de fugas⁴⁷. También puede describirse a partir de los elementos parásitos como resistencia de contacto, resistencia de bulk y la Corriente Limitada por Carga Espacial (SCLC)⁴⁸.

⁴⁶ L.F. Marsal, J. Pallarès, X. Correig, J. Calderer, R. Alcubilla (1996) *Semicond. Sci. Technol.* 11: 1209–1213.

⁴⁷ S.M. Sze (1980) *Physics of Semiconductor Devices*, 2nd edn. Wiley, New York.

⁴⁸ A.M. Rossi, H.G. Bohn, (2005) *Phys. Stat. Solid (a)* 202: 1644-1647.

Figura 38. Modelo eléctrico de una estructura diodo (metal/PS/c-Si/metal)

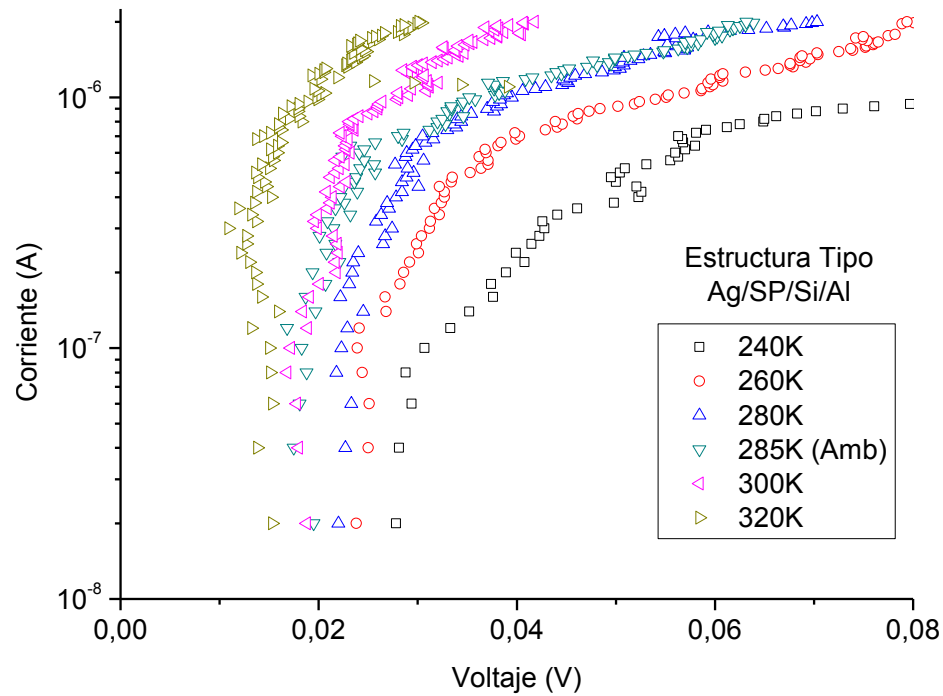


El anterior modelo eléctrico está descrito por el siguiente modelo matemático:

$$I = I_o \left\{ \exp \left(\frac{(V - V_b)}{\eta * V_t} \right) - 1 \right\} + \frac{(V - V_b)}{R_p} = \frac{V_b}{R_s} + \left(\frac{V_b}{R_r} \right)^m \quad (1)$$

donde I_o es la corriente de saturación del diodo, η es el factor de idealidad, V_t es el voltaje térmico y R_s , R_p son la resistencia en series y en paralelo, respectivamente y R_r, m son los parámetros SCLC.

Figura 39. Caracterización experimental I-V-T para M2

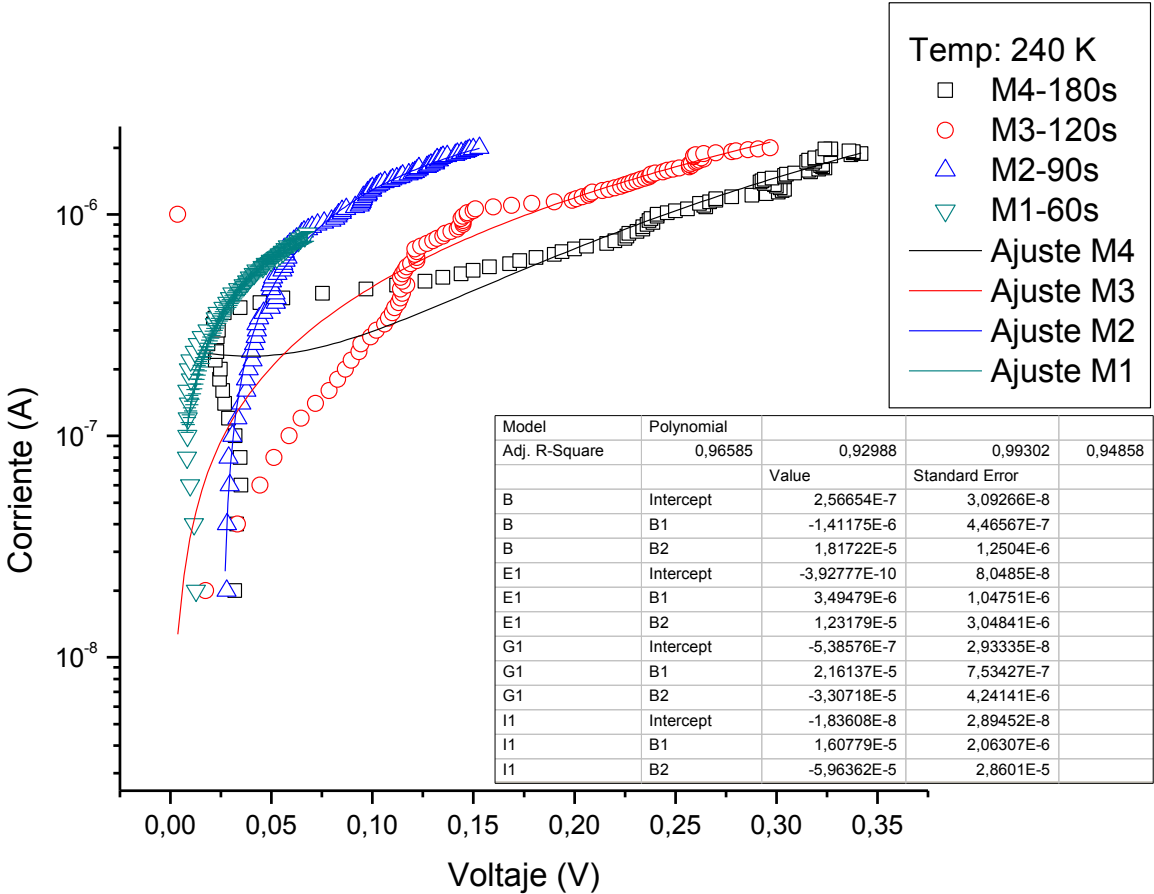


La variación de resultados respecto al tipo de muestra se evidencia al relacionar el comportamiento de la curva de la Figura 40, en donde se presenta el comportamiento de la corriente a bajas temperaturas (entre 280 K y 240 K), con la curva de la Figura 41, en donde para esas mismas muestras se presenta la variación del comportamiento resistivo respecto a la temperatura para tres (M2, M3 y M4) de las muestras estudiadas, permitiendo señalar cual tipo de muestra tiene un mejor comportamiento con la temperatura.

Así mismo, en la Figura 40 se puede observar la caracterización corriente voltaje de cuatro muestras fabricadas. El comportamiento del contacto sobre la superficie porosa es tipo diodo, presentando dispersión en la región de saturación para valores bajos de voltaje apenas iniciando la medición. Mientras para voltajes altos empieza a tener un comportamiento lineal.

Se observan menores valores de resistencia para las muestras fabricadas con menores tiempos de ataque electroquímico, las muestras con menor espesor de capa porosa. Cuando este tiempo de ataque se dobla, la resistencia aumenta, lo cual indica que la medida de resistencia no depende únicamente de la capa porosa sino de la interface entre la capa conductora y el SP.

Figura 40. Caracterización experimental I-V-T para 4 muestras



Por medio de la física del estado sólido se demuestra utilizando la estadística de Fermi-Dirac, que existe una relación entre la constante B del termistor y el ancho de banda de la banda prohibida del semiconductor, lo cual se representa por medio de:

$$B = \frac{\Delta\varepsilon}{2k_B} \quad (2)$$

Este comportamiento como termistor del material se ajusta a la ley:

$$R(T) = R_{\infty} * \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (3)$$

donde T es la temperatura absoluta, B y R son constantes que dependen del termistor.

Como es de esperarse en estas muestras, al igual que todos los semiconductores, se presenta un comportamiento característico de su resistencia respecto a la variación de temperatura como se puede observar en la Figura 39, dicha variación está regida por la siguiente ecuación que es equivalente a la anterior:

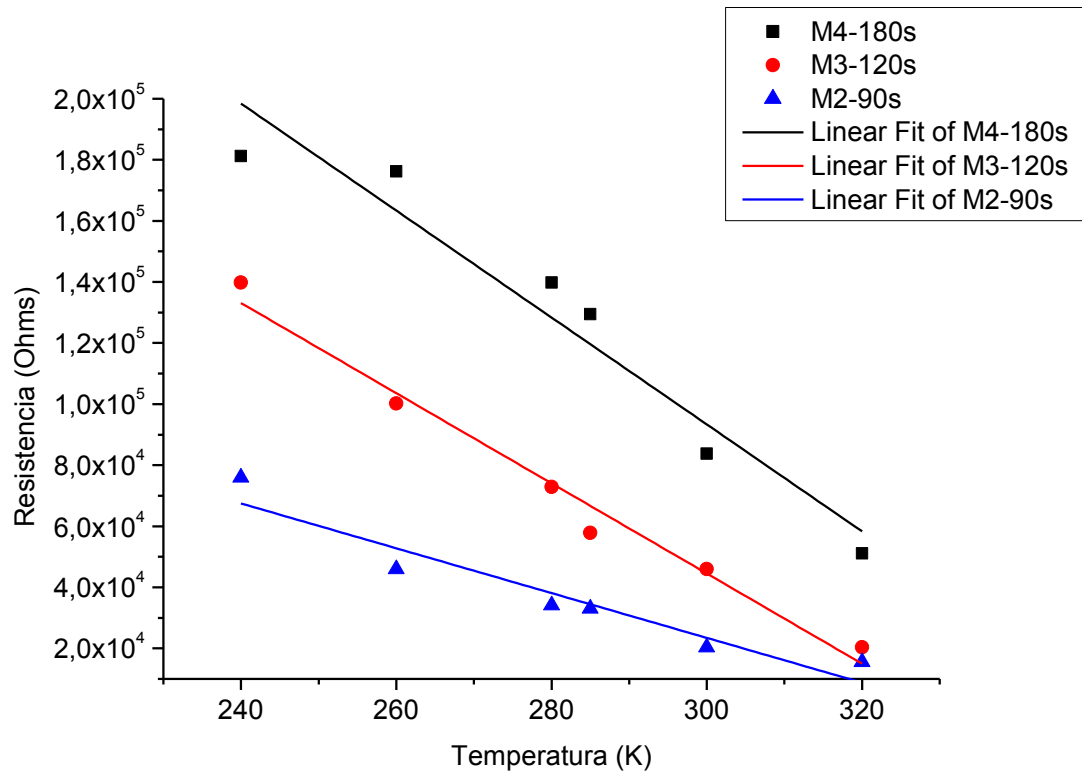
$$R = R_a \exp(-E_a/kT) \quad (4)$$

donde R_a es el factor preexponencial, k es la constante de Boltzmann y E_a es la energía de activación del proceso. Una dependencia lineal de la curva de Arrhenius explica que el proceso está térmicamente activado.

Utilizando las ecuaciones 3 y 4 se realizó el cálculo de la constante del termistor para este material y las energías de activación respectivamente.

En Figura 41 se observa la dependencia de la resistencia respecto a la temperatura. Se puede evidenciar como la resistencia disminuye según va en aumento la temperatura. En los semiconductores, por efecto del calor se generan pares hueco-electrón, razón por la cual habrá una mayor concentración de portadores para la conducción.

Figura 41. Dependencia de la resistencia con la temperatura (todas las muestras)



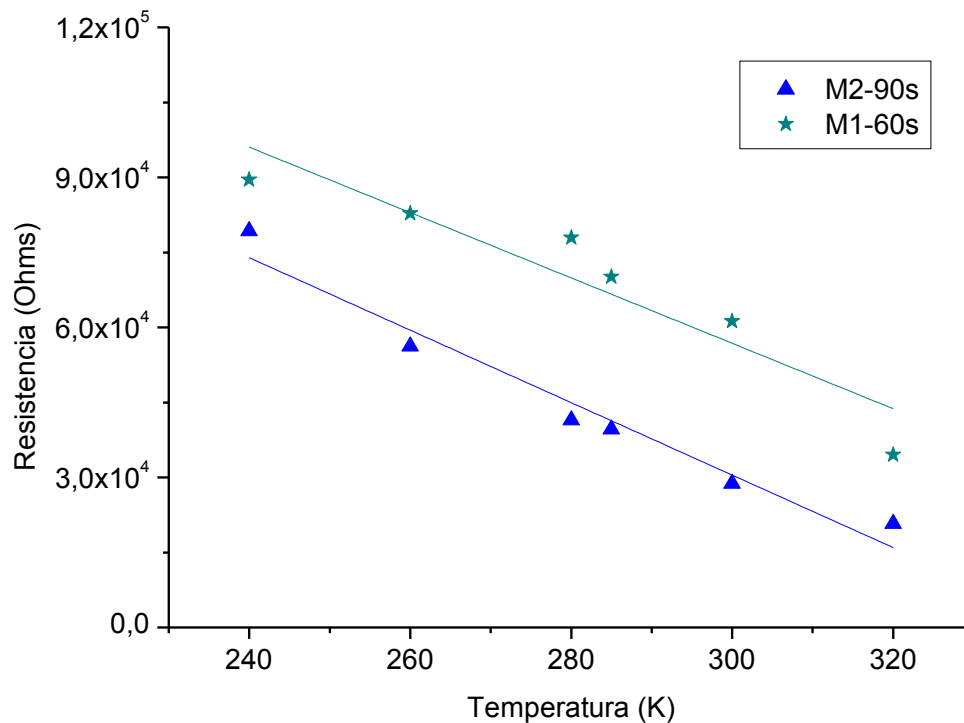
Durante la realización de las caracterizaciones eléctricas, la fuente de corriente controlada entro en saturación para la muestra M1, logrando llegar tan solo para un valor de corriente de 0,82 μA , entrando en saturación para valores mayores, cosa que no sucedió con las demás muestras. Para las Figuras 41 y 42 se toma como valor fijo la corriente de 0,82 μA para poder obtener los valores de la resistencia. En las curvas de la Figura 41 se realizó las gráficas para las muestras M2, M3 y M4 y en la Figura 42 se realizó las gráficas para las muestras M1 y M2. En la Figura 42 se han graficado las muestras M1 y M2 por no encontrarse tan distantes en tiempos de ataque y poder observar el comportamiento resistivo de ambas muestras, con el fin de hacer una comparación del comportamiento entre las dos muestras.

Obteniendo el valor de la pendiente para cada uno de los ajustes realizados en la Figura 43 y la Figura 44, se consiguen los valores de energía de activación para cada una de las muestras, de igual forma calculados por medio de la ecuación 3

lo valores obtenidos fueron: 0,86 eV, 0,96 eV, 0,90 eV y 0,85 eV, para las muestras M1, M3, M2 y M4 respectivamente.

En relación con la curva corriente-voltaje de la Figura 39, se observa para la muestra 2 (M2), como esta posee una variación mayor de la resistencia al variar la temperatura, notando como se eleva el valor de la resistencia a bajas temperaturas, comportamiento típico de dispositivos semiconductores con comportamiento como termistor.

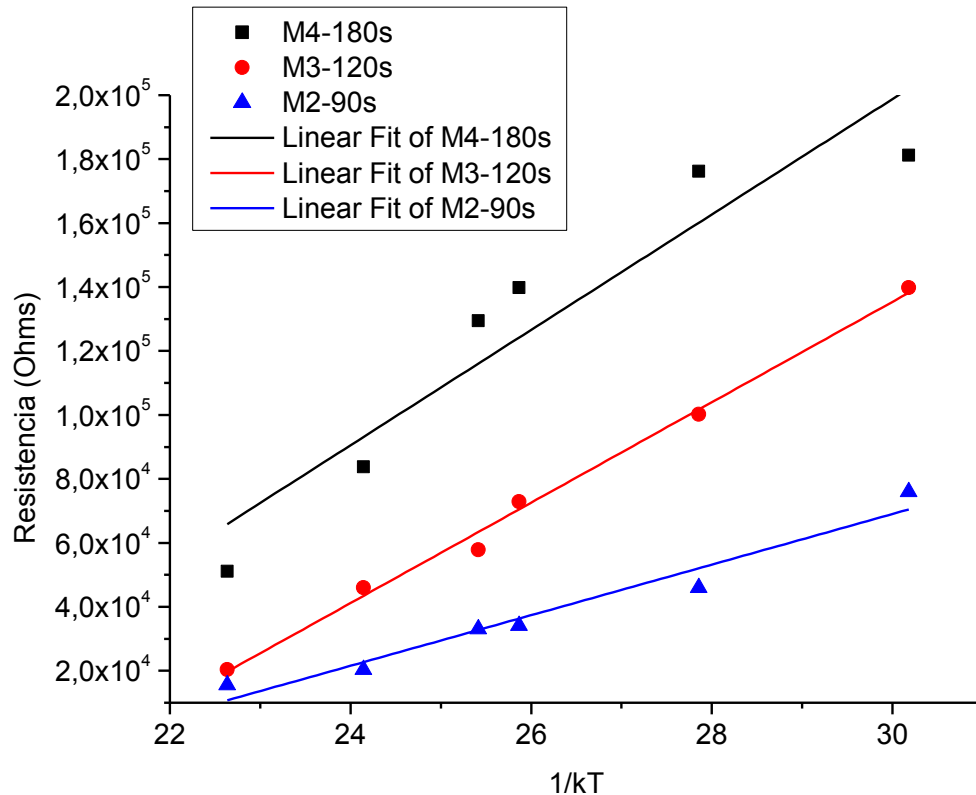
Figura 42. Dependencia de la resistencia con la temperatura (dos muestras)



Una de las aplicaciones de la caracterización de los contactos realizados sobre la superficie es como termistor. En la Figura 43 se muestra la característica resistencia-temperatura⁻¹ para tres de las cuatro muestras descritas con anterioridad. Las curvas graficadas en esta figura corresponden a las muestras M4, M3 y M2, la muestra M1 no fue tomada en cuenta debido a que por tener un

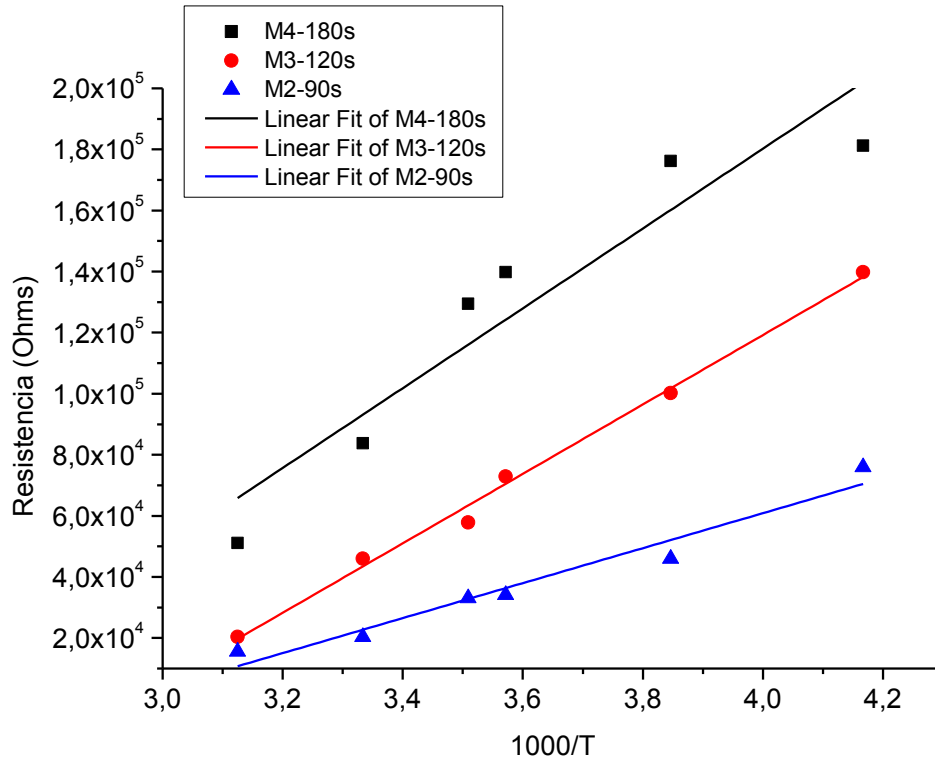
tiempo de ataque muy bajo (60 segundos) no se alcanza a obtener una capa porosa suficientemente alta y sin mucha diferencia a la muestra M2 (90 segundos), dichas curvas prácticamente se sobreponen, teniendo un comportamiento casi igual.

Figura 43. Dependencia de la resistencia con la temperatura (R vs $1/kT$)



En la gráfica de la Figura 44 se muestra la característica resistencia–temperatura⁻¹ para tres muestras con mayor tiempo de ataque, suministrando una corriente de 0,82 μA , este valor de corriente fue seleccionado a partir de observar un comportamiento con poca dispersión de datos para cada una de las tres muestras al momento de realizar las mediciones.

Figura 44. Dependencia de la resistencia con la temperatura (R vs 1000/T)



Las muestras caracterizadas evidencian en el comportamiento lineal la dependencia de la temperatura de la resistencia de los termistores, lo que permite decir que el comportamiento es debido a la juntura del silicio cristalino y el silicio poroso.

Esta característica de resistencia-temperatura para las muestras utilizadas puede ser descrita por la ecuación del termistor:

$$R = R_0 \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (5)$$

donde R_0 es la resistencia medida a la temperatura más baja ($T_0 = 240$ K) y B es la constante del termistor. Por otra parte esto nos permite calcular el coeficiente de temperatura TC, calculado a partir de la ecuación 5:

$$TC \left(\frac{\%}{K} \right) = \frac{E_a}{T^2 k \left(1 - \frac{T}{T_0} \right)} \quad (6)$$

donde E_a es la energía de activación y k es la constante de Boltzman. Con base en las ecuaciones anteriores se realizó el ajuste para las medidas de los termistores estudiados. Los valores de dichos resultados están expuestos en la Tabla 5.

Cuadro 5. Parámetros de fabricación y coeficiente del termistor

Muestra	R_0 (Ω)	Tiempo de Ataque (seg)	B (K)	Energía de Activación (eV)	TC (%/K)
M1	89,5 k	60	3191	0.86 eV	1.8
M2	79,3 k	90	3388	0.96 eV	2.0
M3	165 k	120	3318	0.90 eV	1.9
M4	276 k	180	3146	0.85 eV	1.8

7.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA EN AC

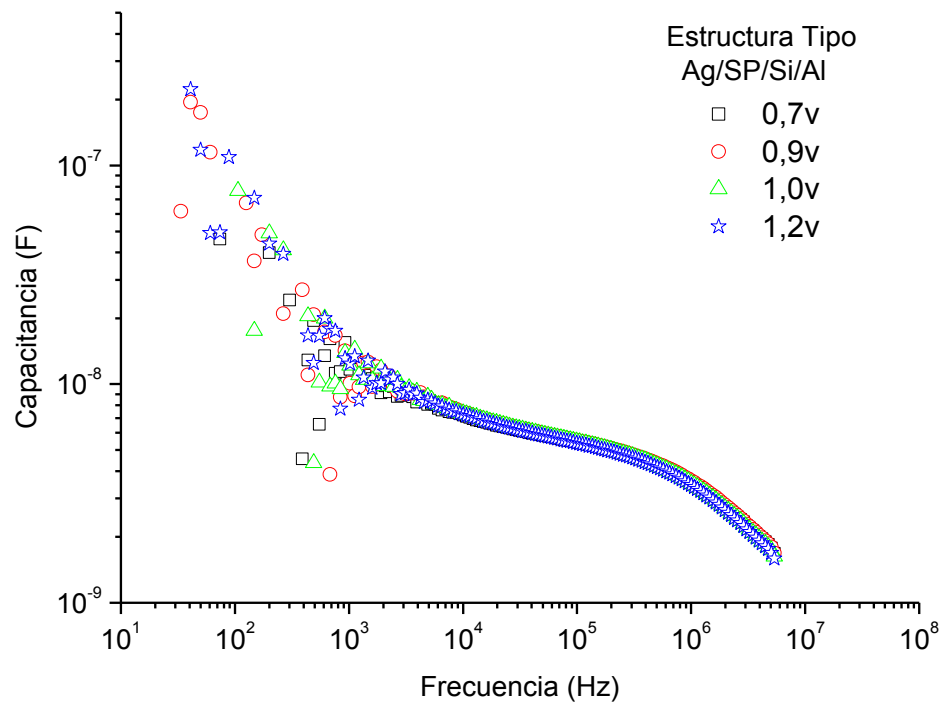
En las Figuras 45 y 46 se muestran las caracterizaciones eléctricas en AC de la capacitancia y la conductancia de las capas de SP para muestra 4 (M4). Para la estructura metal/SP/silicio/metal a voltajes positivos, se observa a bajas frecuencias ($<10^3$ Hz) una dispersión en la capacitancia (Figura 44) debido al Fenómeno de Dispersión a Bajas Frecuencias o LFD por sus siglas en inglés. El Fenómeno de Dispersión a Bajas Frecuencias es la forma de limitación natural de la respuesta dieléctrica universal con sus leyes de potencia fraccional en frecuencia⁴⁹.

La capacitancia observada en la Figura 45 corresponde, a bajas frecuencias, a la barrera de capacitancia en la región de difusión o dispersión. A mediana frecuencia (entre 10^3 Hz y 10^5 Hz), corresponde a la capacitancia de deflexión y a altas frecuencias, en la región de relajación corresponde a la capacitancia geométrica.

⁴⁹ A.K. Jonscher, Universal Relaxation Law, Chelsea Dielectrics Press, London (1996).

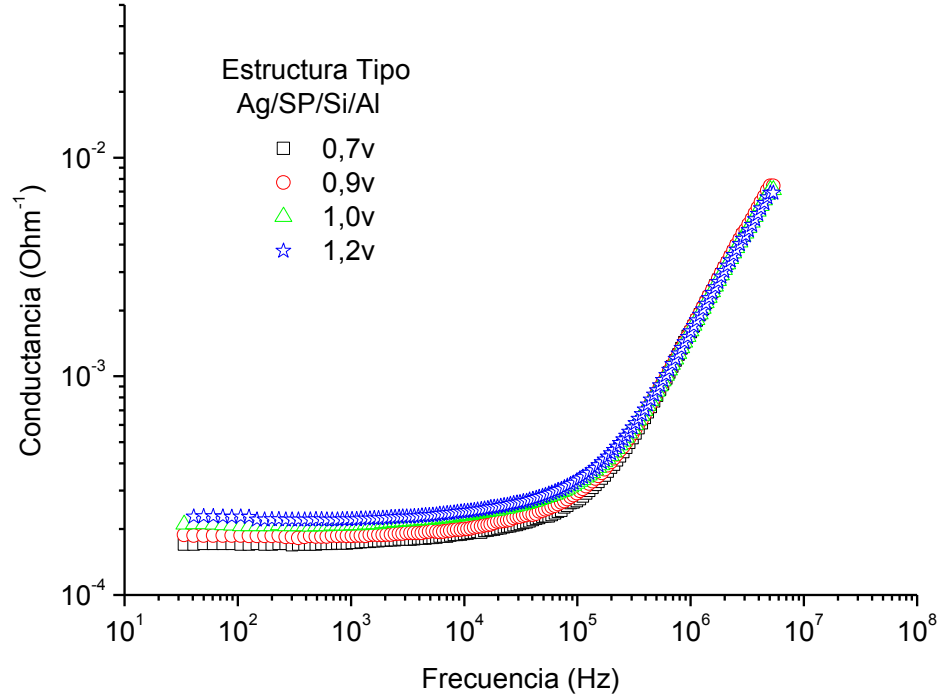
Para la estructura estudiada, en bajas frecuencias se presenta un comportamiento de capacitancia que decrece al incrementar el voltaje, por otra parte en altas frecuencias disminuye la dispersión, permaneciendo casi constante el decremento para cada uno de los voltajes aplicados.

Figura 45. Dependencia de la capacitancia respecto a la frecuencia



En la Figura 46, encontramos a bajas frecuencias una relación directa entre el incremento de la conductancia y el incremento de voltajes debido a un mayor flujo de corriente. El comportamiento de la conductancia aumenta cuando el voltaje aumenta.

Figura 46. Dependencia de la conductancia respecto a la frecuencia



El equipo utilizado durante las mediciones de AC por medio de una tarjeta de adquisición de datos y su software permitió obtener los resultados de parámetros como la fase, impedancia compleja parte real ($Re(Z)$) y parte imaginaria ($Im(Z)$), conductividad y la permitividad real e imaginaria. Uno de los datos que no es arrojado por el software es la capacitancia, por lo que utilizando las siguientes ecuaciones, se despeja la capacitancia (C_m) para poder graficarla:

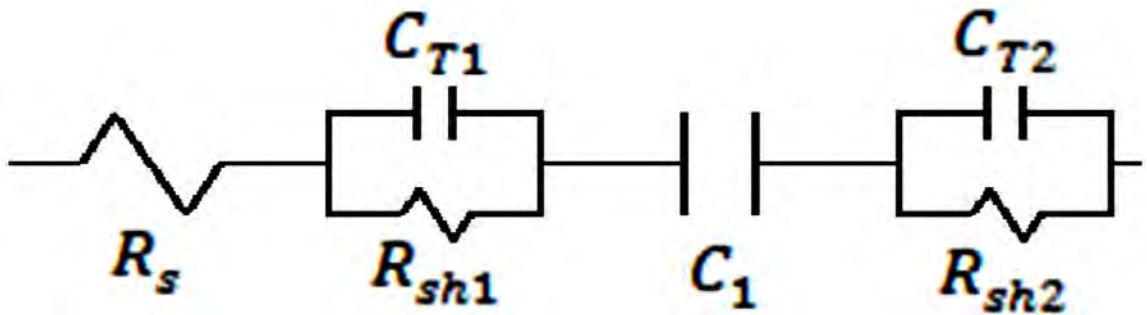
$$Re(Z) = \frac{G_m}{G_m^2 + (\omega C_m)^2} \quad (7)$$

$$Im(Z) = \frac{\omega G_m}{G_m^2 + (\omega C_m)^2} \quad (8)$$

en donde G_m es la conductancia, C_m la capacitancia, $\text{Re}(Z)$ e $\text{Im}(Z)$ la impedancia compleja real y parte imaginaria respectivamente, y ω es la frecuencia angular.

Para el proceso de ajuste se utilizó el circuito equivalente completo que se observa en la Figura 47. Posterior a este en la Tabla 5 se muestran los parámetros de los valores de ajuste utilizados en el circuito equivalente y su modelo matemático en la ecuación.

Figura 47. Modelo eléctrico equivalente



El circuito eléctrico equivalente utilizado para el proceso de ajuste de las medidas experimentales consiste de una combinación de dos RC en paralelo (Una red $R_{sh}C_T$ debida a la capacitancia de deflexión y otra debida a la capacitancia geométrica) con una red RC en serie (El resistor serie R_s es un parámetro importante para el ajuste a altas frecuencias y la capacitancia (C) a bajas frecuencias).

Cuadro 6. Parámetros ajustados

V (V)	Rs1 (Ω)	C1 (F)	Rsh1 (Ω)	CT1 (F)	Rsh2 (Ω)	CT2 (F)
0,7	1,5	2,10E-06	5,8E+03	5,00E-09	60	4,50E-08
0,9	1,8	2,30E-06	5,3E+03	5,00E-09	60	4,90E-08
1	2	4,00E-06	4,7E+03	5,00E-09	50	5,20E-08
1,2	3,5	5,00E-06	4,4E+03	5,00E-09	50	6,60E-08

Debido a la dimensión de los dispositivos estudiados, la influencia de la capacitancia geométrica de las capas de silicio poroso influyen en el comportamiento eléctrico de las estructuras trabajadas, la dependencia en frecuencia de la impedancia equivalente Z_{eq} es:

$$Z_{eq}(\omega) = R_s + \frac{R_{sh1}}{(iR_{sh1}\omega C_{T1} + 1)} + \frac{1}{i\omega C_1} \frac{R_{sh2}}{(iR_{sh2}\omega C_{T2} + 1)} \quad (9)$$

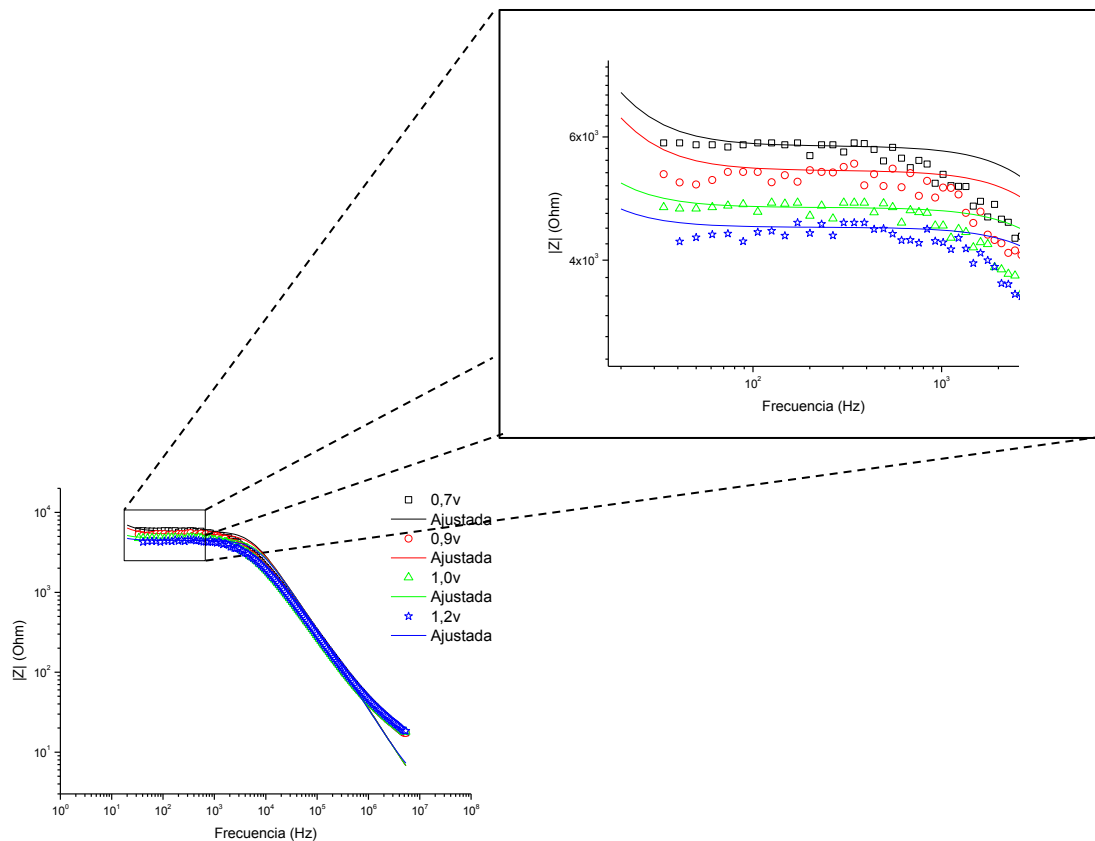
donde ω es la frecuencia angular de la señal AC.

El proceso de simulación y de graficar las curvas experimentales y de ajustes fue realizado utilizando el software de caracterización eléctrica CEALab®. Este software fue desarrollado por el grupo de investigación *IMAMNT*. CEALab® permite al usuario identificar de forma fácil, rápida y confiable los valores de ajuste a la hora de realizar caracterizaciones eléctricas de diferentes materiales de acuerdo a los modelos eléctricos y matemáticos propuestos por el usuario.

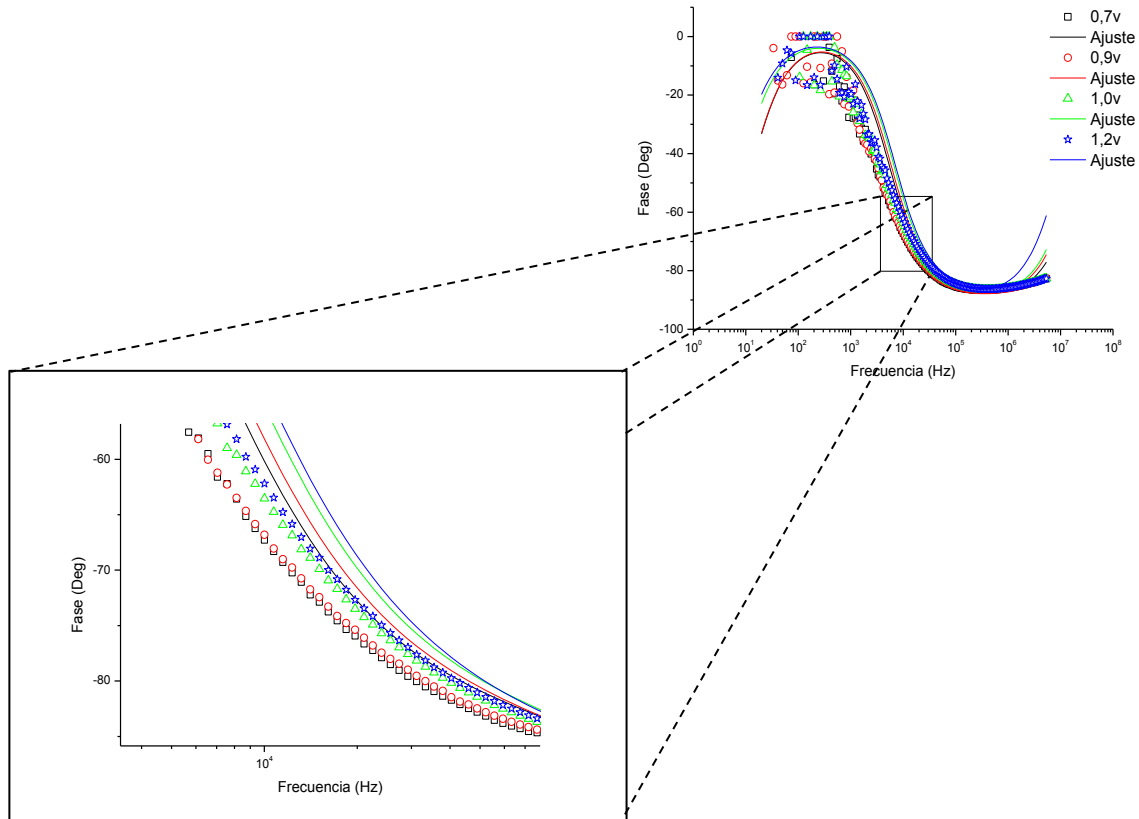
En las Figuras 48 (a) y (b), se muestran las curvas experimentales del módulo Z_{eq} y la fase φ , los símbolos representan las curvas experimentales y las líneas continuas el ajuste, de acuerdo a los valores mostrados en la Tabla 5. En la Figura 48(a) se presenta un decrecimiento en el módulo Z_{eq} de la estructura Ag/SP/Si/Al al incrementar el voltaje. La Figura 48(b) muestra el comportamiento de la fase φ vs. frecuencia de la misma estructura, a medianas frecuencias se observa un decrecimiento en la fase al incremental el voltaje debido a la capacitancia de deflexión. En contraste, a altas frecuencias se puede evidenciar un valor constante a pesar de la variación de voltaje, esto, debido a la capacitancia geométrica.

Figura 48. (a) Magnitud y (b) Fase versus la dependencia de la frecuencia

(a)



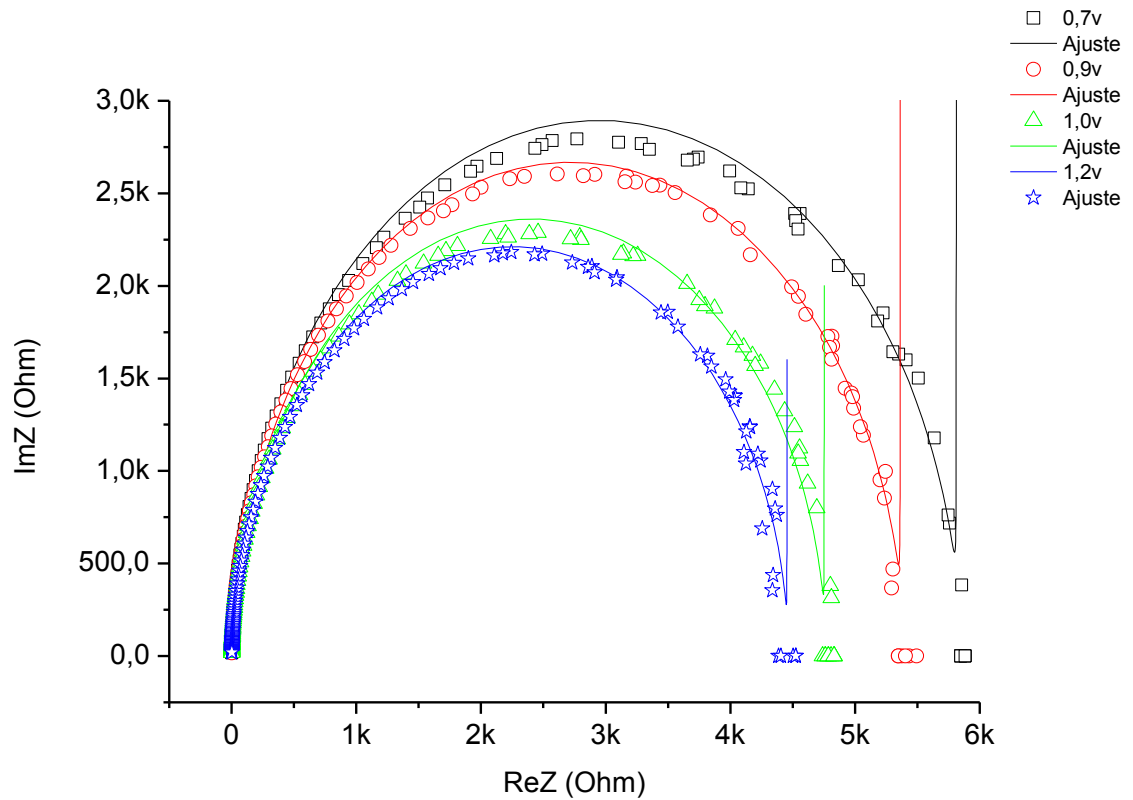
(b)



Por último, la Figura 49 muestra las curvas Cole-Cole experimentales (símbolos) con sus respectivos ajustes (línea continua) de acuerdo al modelo eléctrico y matemático propuesto, $\text{Im}(Z)$ vs. $\text{Re}(Z)$ para la estructura propuesta a voltajes positivos. Se puede observar dos semicírculos alargados los cuales pueden ser explicados por dos mecanismos de relajación diferentes. Para altas frecuencias el semicírculo es casi independiente del voltaje bias aplicado, esta región de relajación está representada por una capacitancia constante. Mientras que para bajas frecuencias la amplitud del semicírculo decrece rápidamente con el voltaje bias, esta región está representada por una capacitancia variable, resultados que se ajustan a la literatura⁵⁰.

⁵⁰ L.K. Pan et al, "Dielectric relaxation and transition of porous silicon", J. Appl. Phys., 94, (2003), pp 2695 – 2700.

Figura 49. Curva Cole – Cole $\text{Im}(Z)$ vs $\text{Re}(Z)$



Las siguientes tres caracterizaciones (PCR, SEM y XDR) fueron técnicas realizadas gracias al auspicio brindado por los laboratorios del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la Universidad Nacional Autónoma de México, que ofreció estas técnicas para ser conocidas y tener otros resultados que permitieran ratificar resultados obtenidos en el trabajo propio y resultados obtenidos por otros autores, y por otra parte generar ideas de trabajo a futuro dentro del estudio realizado. Razón por la cual, estas técnicas no se encuentran incluidas dentro de los objetivos de la tesis.

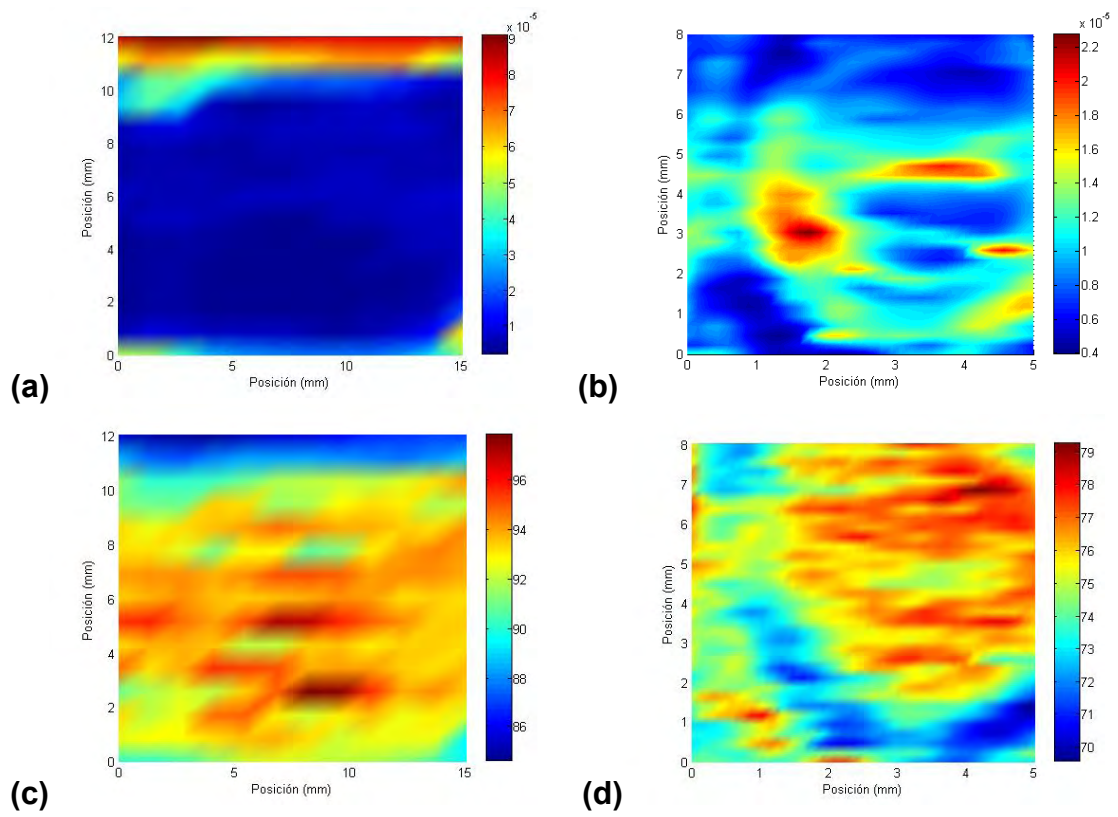
7.5. RADIOMETRÍA DE FOTO PORTADORES (PCR)

Por medio de la técnica de Radiometría de Foto Portadores, se logró efectuar un mapeo de las concentraciones de portadores de carga asociados a las impurezas del semiconductor antes y después del ataque electroquímico. En las Figura 49(a,

b, c y d) se puede observar la variación de portadores de carga según el tono de color, las zonas azules representan zonas de baja concentración de portadores, mientras las zonas rojas muestran concentraciones altas de portadores asociados al ataque electroquímico. Debido a la técnica que se utilizó durante el ataque electroquímico, la zona central de las obleas es donde se encuentra la mayor concentración de portadores, de igual modo se puede observar que antes de realizar el ataque electroquímico la zona central es pobre en el número de portadores de carga libre (huecos en este caso), esto debido a que es un material intrínseco y no posee un alto número de impurezas.

Un diodo láser de intensidad modulada a 830 nm fue utilizado como fuente de excitación. El haz de luz del láser que apunta hacia el objetivo se refleja en un juego de espejos que finalmente lo llevan hacia la muestra. La señal del láser es suministrada por un amplificador lock-in. La muestra es montada sobre una mesa x-y automatizada para realizar el barrido sobre el área en donde posteriormente y por últimos los datos son enviados a un PC.

Figura 50. Imagen superficial PCR amplitud (a) (b) y fase (c) (d)



Las mediciones realizadas con PCR muestran una mayor amplitud de la señal en el centro de la oblea, lo que indica mayor cristalinidad. La señal de PCR es directamente proporcional a la densidad de portadores en la muestra, por lo tanto es sensible para medir “daños” inducidos por procesos como la implantación de iones o impurezas.

Las imagines obtenidas con PCR revelan los sitios óptimos sobre la estructura para llevar a cabo una futura fabricación de un dispositivo; por otro lado esta técnica permite corroborar el “crecimiento” de poros sobre la superficie, comparando el resultado de esta caracterización con lo que se puede observar a simple vista sobre la superficie del silicio después de ser atacado.

7.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La importancia de las técnicas de caracterización de nanoestructuras se justifica por la necesidad de adecuar la formulación a una aplicación determinada. El tamaño y la distribución granulométrica, la morfología, las propiedades de superficie, la eficiencia de encapsulación, son los principales parámetros que deben ser caracterizados una vez obtenidas las nanoestructuras. El tamaño puede ser determinado por diferentes técnicas, de acuerdo con el diámetro aproximado de las nanoestructuras (Anexo G). La microscopía óptica convencional no es adecuada para la caracterización de nanoestructuras porque su resolución está limitada. Por lo tanto, el tamaño de los sistemas nanoestructuras debe ser evaluado mediante microscopía electrónica o difracción de láser.

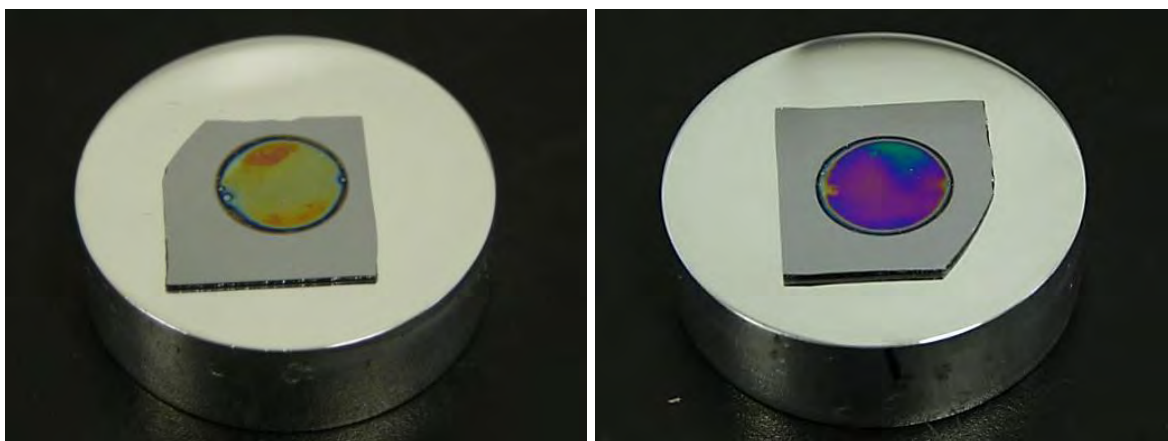
En particular, la microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy-SEM), además del tamaño, permite estudiar la morfología de las nanopartículas⁵¹. En esta técnica, las muestras son recubiertas (con oro o platino) y utilizada como conductor eléctrico. Los electrones emitidos de la muestra nanoparticulada bajo un vacío elevado son detectados y se forma la imagen. Sin embargo, las propiedades de la muestra pueden verse modificadas debido al recubrimiento, y al alto vacío al que se ve sometida. Por medio de esta técnica se puede estudiar la cinética de formación de la estructura de SP. SEM permite realizar un seguimiento del crecimiento de poros en función del tiempo de ataque permitiendo proponer un modelo de crecimiento o compararlo con lo referente en estudios anteriormente realizados por otros autores.

⁵¹ Peltonen, L. & Hirvonen, J. (2008) Physicochemical characterization of nanoand microparticles. Current Nanoscience. 4: 101-107.

La microscopía de fuerza atómica (Atomic force microscopy-AFM) es otra de las técnicas recomendadas para la evaluación de la morfología de nanopartículas y que ha sido muy utilizada en la caracterización dichos sistemas⁵². El AFM permite rastrear la muestra nanoparticulada, registrando continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica.⁵³

El silicio parece ser el único material que espontáneamente da lugar a poros bien definidos con dimensiones manométricas. Otros materiales tales como el carburo de silicio (SiC), silicio-germanio (SiGe), arseniuro de galio (GaAs), fosfuro de galio (GaP) y el fosfuro de indio (InP) también se pueden crecer una capa porosa, pero con mayor dificultad y los efectos del tamaño en el poro no ha sido establecido claramente a diferencia del silicio. Aunque existen diferencias entre las propiedades semiconductoras del silicio y los sustratos mencionados anteriormente, parecen insuficientes para explicar las desigualdades entre estos. Esto sugiere que la morfología de la disolución está estrechamente relacionada con los mecanismos de la reacción electroquímica de la disolución.

Figura 51. Substratos de SP sobre portamuestras antes de realizar SEM



En la Figura 51 se pueden observar los diferentes aspectos que va tomando la superficie del semiconductor después de ser atacado electroquímicamente, la imagen del lado izquierdo muestra el resultado del sustrato M1 (60 seg.),

⁵² Quintanar-Guerrero, D., Allemann, E., Doelker, E. & Fessi, H. (1998) Preparation and characterization of nanocapsules from preformed polymers by a new process based on emulsification-diffusion technique. *Pharm. Res.* 15: 1056.

⁵³ Sant, S., Nadeau, W. & Hildgen, P. (2005) Effect of porosity on the release kinetics of propafenone-loaded PEG-g-PLA nanoparticles. *J. Control Release.* 107:203-214.

mientras que la imagen del lado derecho es el resultado para la muestra M4 (180 seg.).

La caracterización de la morfología de la estructura del SP, fue utilizado un Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo con el que se adquirieron imágenes tridimensionales en el orden de micrómetros. Como se está trabajando con un material semiconductor, es necesario recubrir el material, en este caso se utilizó un recubrimiento de oro, esto es para permitir que el haz de electrones primarios choque contra la muestra recubierta con un material conductor para que estas sean eléctricamente conductivas. Para conseguir el recubrimiento se utilizó un Sputter Coater, en donde se coloca la muestra en la cámara, se sella y se programa el tiempo de recubrimiento en el cual el oro cae uniformemente, se hace vacío y automáticamente el timer se enciende y la muestra se recubre totalmente según el tiempo programado. Cuando el tiempo ha finalizado, lentamente empieza a ingresar aire a la cámara y de esta forma, la muestra está lista para colocarla en el SEM.

Con las imágenes de alta resolución como las que se logran por medio de SEM, permite analizar cualitativamente la interfase, el nivel de porosidad y la morfología del poro.

Las imágenes que se exponen a continuación son de las muestras M1 y M4, las cuales tuvieron un tiempo de ataque electroquímico de 60 y 180 segundos respectivamente; las escalas en las cuales fueron observadas en SEM fueron de 100 μm , 1 μm y una muestra lateral a 5 μm .

El límite de resolución del SEM de barrido impide la exploración de estructuras de tamaño nanométrico. La microscopia electrónica de transmisión tiene el límite de resolución requerido para observar las nanoestructuras pero el método de preparación de las muestras afecta la estructura de la capa porosa⁵⁴. El microscopio de efecto túnel (STM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM) tienen la resolución adecuada para caracterizar la superficie del SP, pero el primero exige depositar una capa conductora sobre la superficie del material la cual encubre las características morfológicas⁵⁵.

⁵⁴ Y. H. Xie, W. L. Wilson, F. M. Ross, J. A. Mucha, E.A. Fitzgerald, J.M. Macaulay and T. D. Harris, Appl. Phys. Lett. 71, 2403 (1994).

⁵⁵ G. B. Amisola, R. Behrensmeiser, J. M. Galligan, F. A. Otter, F. Namavar and, N. M. Kalkhoran, in Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy, edited by S. H. Cohen, M. T. Bray, and M. L. Lightbody, Plenum Press, New York, (1994).

Figura 52. Vista superficial con aumento a 100um. M1(a) y M4 (b)

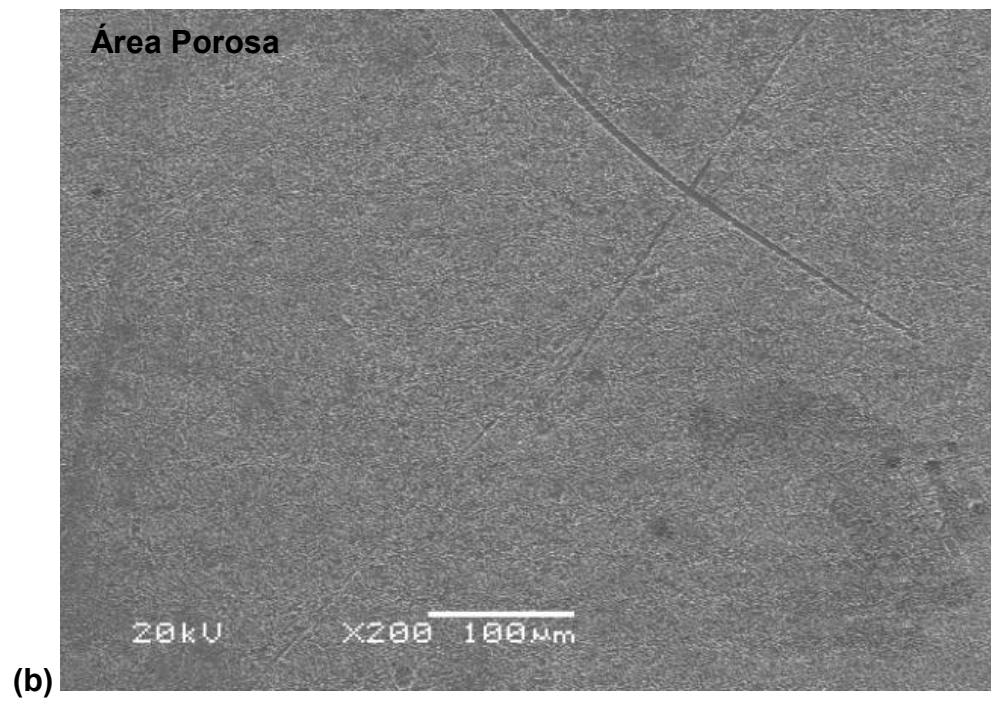
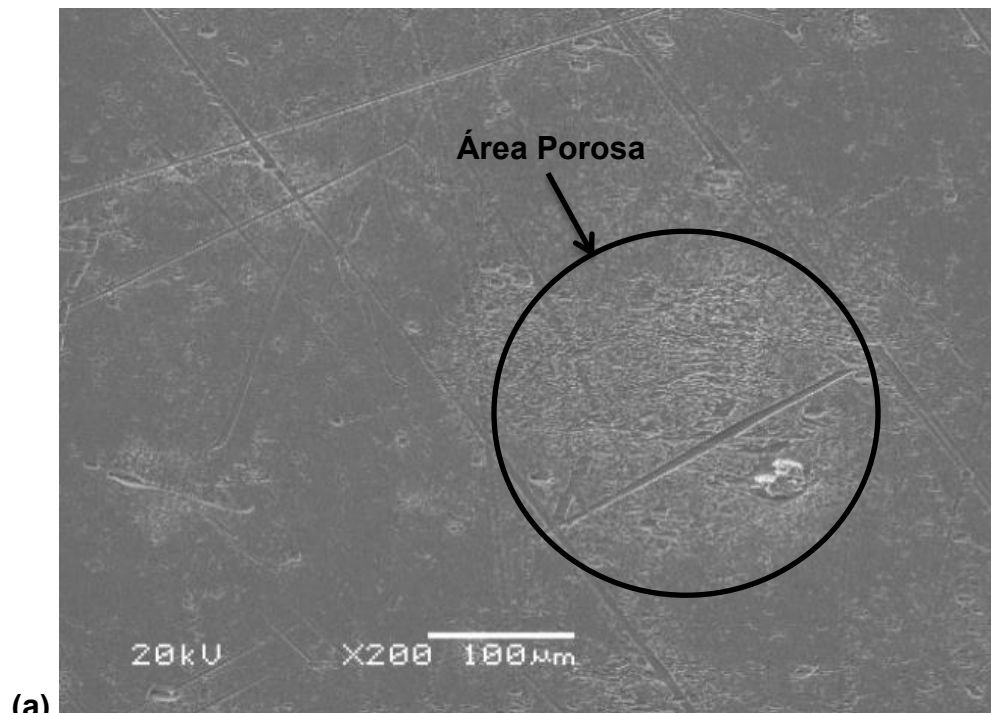


Figura 53. Vista superficial con aumento a 1um. M1(a) y M4 (b)

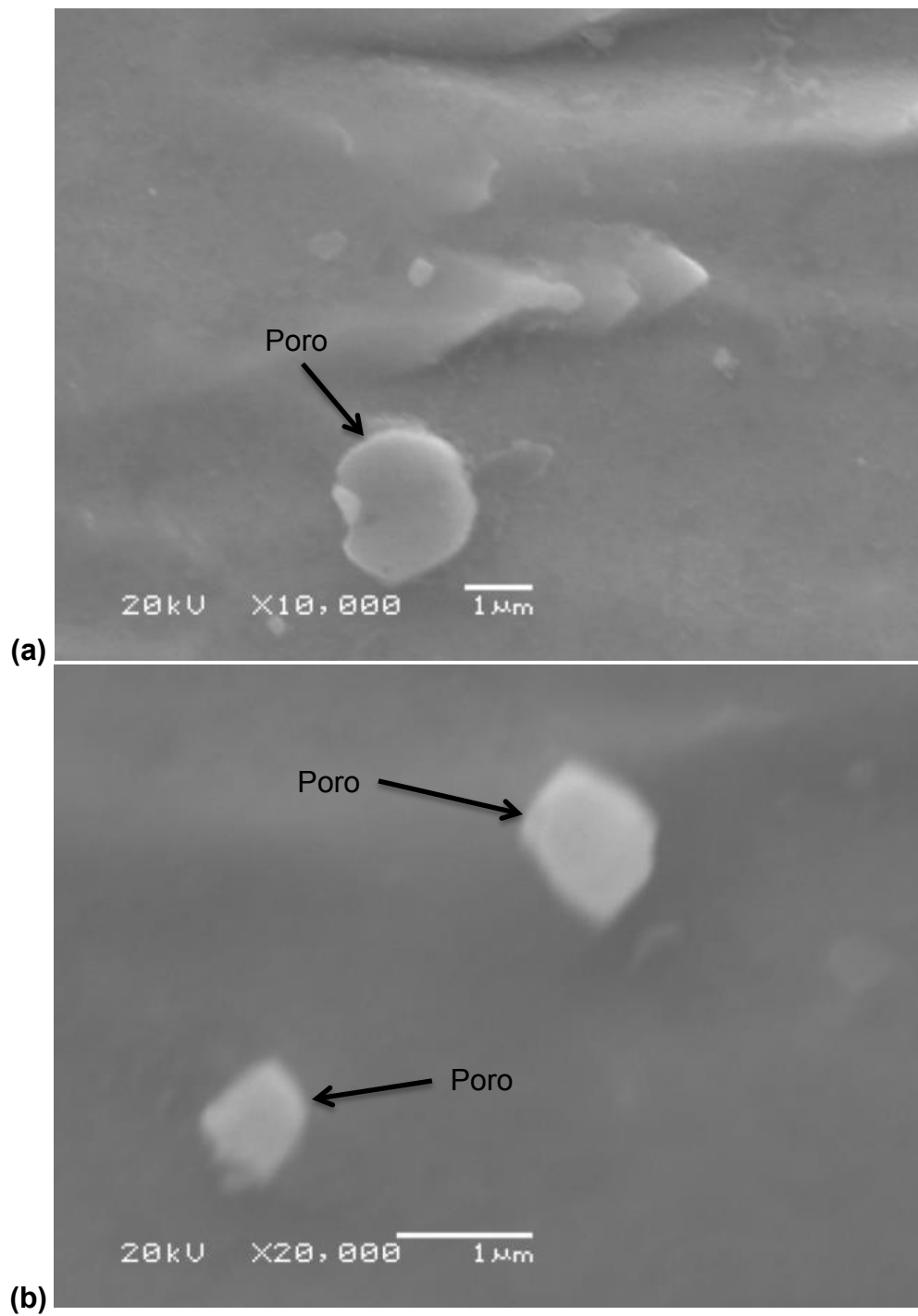
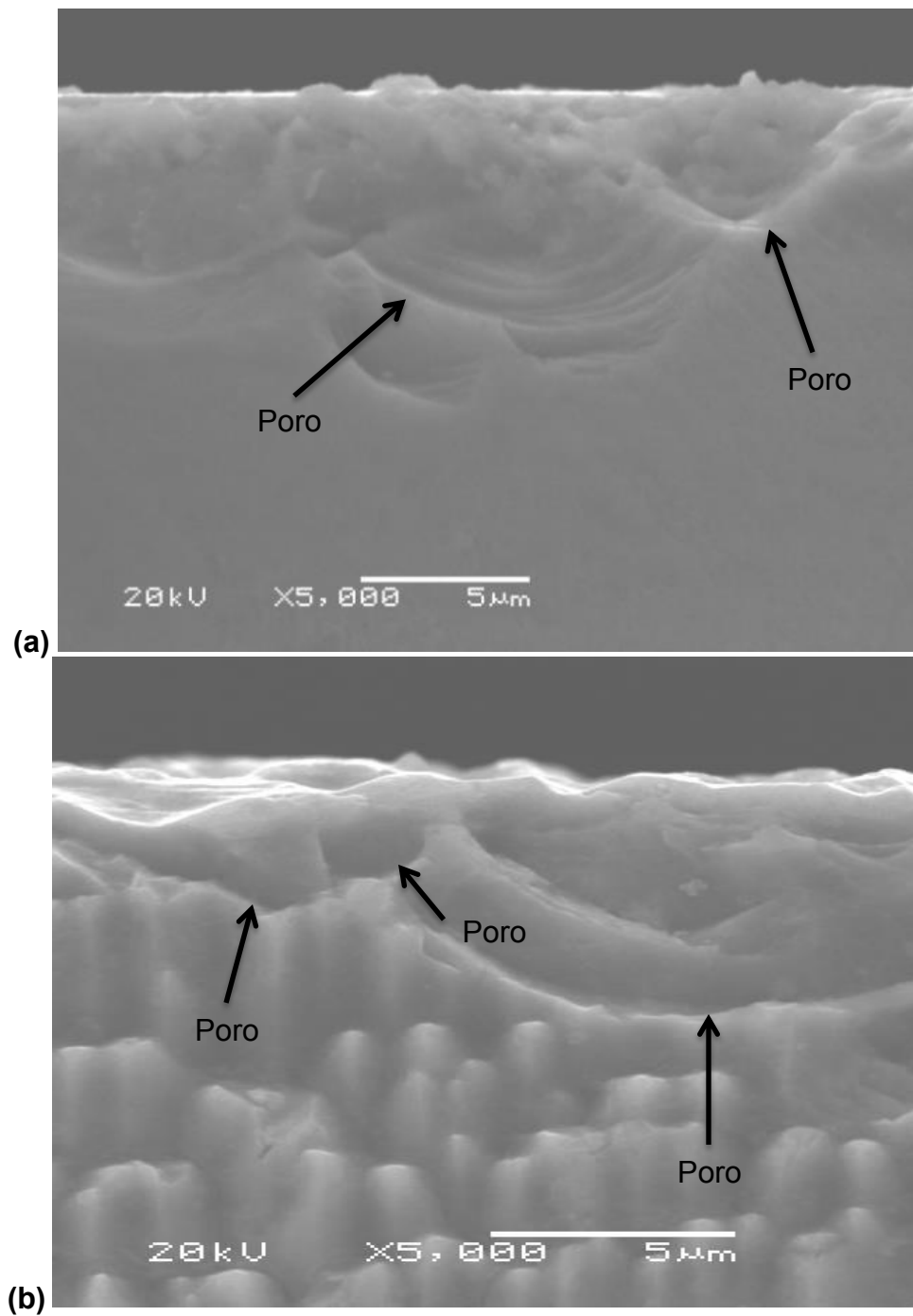


Figura 54. Vista lateral con aumento a 5um. M1(a) y M4 (b)



Después de observar cada una de las imágenes obtenidas por SEM, claramente se evidencia que con un mayor tiempo de ataque electroquímico se obtiene una superficie mayormente porosa, esto se puede evidenciar en la Figura 51, en donde la Figura 52(a) posee una menor cantidad de poros por área, mientras que la Figura 52(b) posee casi toda la superficie con poros. Gracias al control de área de ataque al momento del crecimiento de la muestra se logró una capa casi homogénea de poros.

La espectroscopía de correlación fotónica (Photon Correlation Spectroscopy-PCS), técnica basada en la difracción de láser, es ampliamente utilizada en la determinación del tamaño de nanopartícula⁵⁶. Comparada con las técnicas basadas en microscopía electrónica, la PCS es una técnica rápida, precisa y que puede ser utilizada en una escala nanométrica de amplio rango. Sin embargo, presenta la desventaja de que si la muestra es polidispersa, esta técnica puede dar lugar a resultados inexactos⁵⁷. Por lo tanto, en este caso será necesario evaluar la validez de la información proporcionada por la PCS y el resultado deberá ser confirmado por SEM o por AFM. En definitiva, se deberían combinar distintas técnicas para la determinación del tamaño de las nanopartículas con el fin de obtener una información más completa.

7.7. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XDR)

Con esta técnica fue posible estudiar la estructura cristalina del silicio. Es decir, el orden de acomodo de los átomos y moléculas que dan lugar a las diferentes estructuras o fases cristalinas, lo cual determina varias de sus propiedades macroscópicas, como resistencia mecánica, conductividad eléctrica, propiedades ópticas, entre otras.

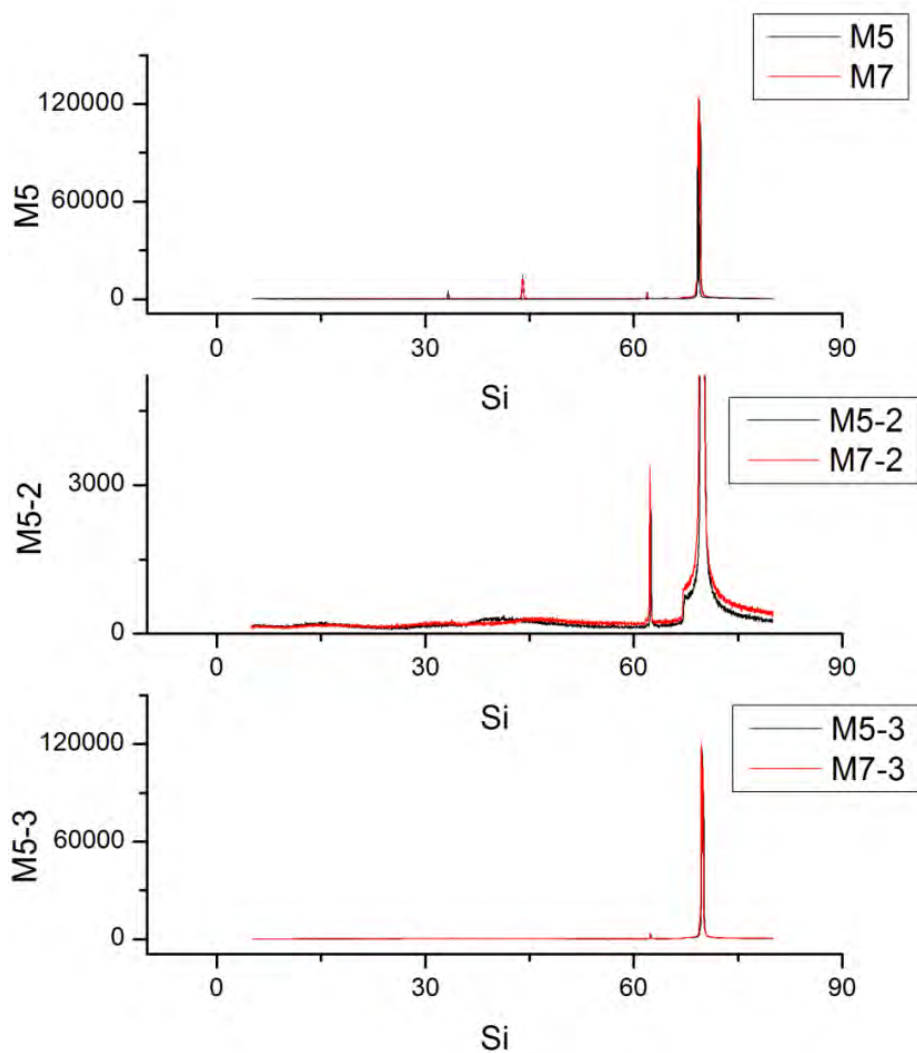
Gracias a la técnica de difracción de Rayos X, podemos determinar las fases cristalinas del sistema estudiado antes (Silicio Cristalino tipo p) y después del ataque (Silicio Poroso).

⁵⁶ Santander-Ortega, M.J., Jódar-Reyes, A.B., Csabac, N., Bastos-González, D. & Ortega-Vinuesa, J.L. (2006) Colloidal stability of Pluronic F68-coated PLGA nanoparticles: A variety of stabilisation mechanisms. *J. Colloid and Interface Science*. 302: 522-529.

⁵⁷ Peltonen, L. & Hirvonen, J. (2008) Physicochemical characterization of nanoand microparticles. *Current Nanoscience*. 4: 101-107

Esta representación nos abre las puertas para continuar con el estudio del SP, evidenciando el cambio de sus picos como cristal de silicio y después como cristal de silicio atacado electroquímicamente y con un cambio morfológico sobre la superficie. El estudio de esta caracterización se propone para estudios posteriores para este material.

Figura 55. Patrón de difracción para una muestra de Silicio Cristalino y Silicio Poroso



CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó un estudio sobre la influencia del tiempo de ataque electroquímico sobre una muestra de Silicio tipo $-p$ aplicando una densidad de corriente variable para obtener la formación de una capa porosa (Silicio Poroso) sobre sustratos con bajo índice de dopado. Con los resultados obtenidos se pasó a realizar una serie de caracterizaciones con el fin de conocer cuáles son los comportamientos físicos que gobiernan la estructura.

Es importante destacar que las condiciones en las cuales se realiza el ataque electroquímico dentro de la celda son de mucha importancia durante el proceso de formación de la capa porosa, se debe tener claro la composición y concentración de la solución, la corriente aplicada y antes de eso, seguir fielmente los pasos de limpieza de la oblea de silicio.

La caracterización eléctrica sobre los sustratos fabricados permitió describir lo siguiente:

- Las muestras estudiadas presentan un aumento considerable de la resistencia relacionada con tiempos de ataques electroquímicos más prolongados. Reflejando que cuando se tiene una mayor concentración de poros la distancia entre la banda de conducción y la banda de valencia incrementa, haciendo necesaria una mayor energía de activación para que se produzca un salto de un nivel a otro.
- Con la variación de la temperatura es notable como la resistencia aumenta cuantiosamente del orden de los 2M ohms a temperatura ambiente (285K) hasta los 150M ohms a temperaturas por debajo de los 240K. Comportamiento típico en los semiconductores.
- Es necesario aplicar un mayor campo eléctrico en muestras de SP con un mayor índice de porosidad para lograr corrientes medibles, en ese mismo caso la energía de activación depende de la diferencia de potencial aplicada. Se presenta un comportamiento en donde oscila la energía de activación (baja y sube): este comportamiento se debe a la no linealidad de la conductividad

respecto al voltaje aplicado, ya que para tensiones altas la corriente es lineal y para valores bajo de voltaje presenta un comportamiento óhmico.

- La dependencia de los parámetros de ajuste al voltaje indica que la impedancia medida corresponde a una combinación de dos redes RC en paralelo, una relacionada con la capa porosa (capacitancia geométrica) y la segunda con el sustrato de silicio (capacitancia de deflexión) y una capacitancia serie relacionada con el fenómeno de dispersión a bajas frecuencias (LFD).
- En relación a los valores de los parámetros de ajuste se pueden estimar las capacitancias geométrica y de deflexión. Esto indica que, a altas frecuencias, el comportamiento eléctrico de la estructura está controlado por los poros, mientras que a bajas frecuencias, está controlado por la barrera de la unión en el silicio.
- La caracterización eléctrica AC permite realizar un análisis de impedancia de las estructuras, en donde se logra evidenciar que la dependencia de la frecuencia para la capacitancia y para la conductancia es inversa, esto quiere decir que dentro del mismo rango de valores aplicados de frecuencia los valores de la capacitancia disminuyen según va aumentando la frecuencia hasta un valor que marca el límite en la dispersión de los datos, a partir de este valor el decremento es menos rápido.
- De modo contrario al de la capacitancia, los valores de la conductancia incrementan según se presentan un aumento de la frecuencia, permaneciendo prácticamente constante para frecuencias bajas, mientras que para frecuencias altas se dispara bruscamente el incremento de la conductancia para todos los valores de voltaje aplicado.

La caracterización morfológica con SEM sobre los sustratos fabricados permitió describir lo siguiente:

- Al realizar el ataque electroquímico la porosidad incrementa proporcionalmente a la densidad de corriente aplicada, sin embargo el aumento no es lineal.
- El nivel de porosidad sobre la superficie se incrementa a razón de un tiempo de baño electroquímico mayor, el grosor de las monocapas formadas aumenta.
- Con la celda electroquímica diseñada y fabricada, se puede tener un control sobre el área a atacar, lo que permitió estudiar un área establecida y determinar qué tan homogéneo es el crecimiento de los poros.
- Con un mayor tiempo de ataque electroquímico se obtiene un crecimiento casi uniforme de poros sobre la superficie, además de un aumento considerable del área y el diámetro del poro.

La caracterización por PCR sobre los sustratos fabricados permitió describir lo siguiente:

- Gracias a esta técnica se logró hacer un mapeo de las concentraciones de portadores de carga antes y después del ataque electroquímico sobre el semiconductor.
- Antes del ataque electroquímico, se logró registrar que la oblea de silicio presenta una baja concentración de portadores de carga, esto debido a que las características del sustrato no tiene altos índices de impurificación. Por otro lado, se puede evidenciar que después del ataque electroquímico el semiconductor asociado muestra una alta concentración de portadores de carga, haciendo que su resistividad aumente de manera considerable, lo cual fue registrado en las caracterizaciones eléctricas.
- Esta técnica permitió corroborar gracias el aumento de los portadores de carga la uniformidad del crecimiento de la capa porosa sobre la superficie, lo que permite optimizar el uso del sustrato cuando este vaya a ser utilizado.

- Los resultados encontrados en las tres caracterizaciones (eléctrica, SEM y PCR) son consistentes ya que indican el aumento de la distribución de portadores sobre la oblea, lo que se pueden apreciar los sitios con mayor distribución de poros, y por último el aumento de la resistencia sobre el sustrato, lo que se refleja impurezas en esas áreas.
- La técnica de caracterización PRC tiene un gran potencial aplicativo para la inspección de superficies en semiconductores ya que es una técnica que no requiere contacto alguno sobre la superficie y es no destructiva.

PERSPECTIVAS

Como trabajo a futuro queda por determinar la cinética de poros, para con ello conocer cuál es su comportamiento del crecimiento de poros durante el ataque electroquímico, podría realizarse mediante una celda fotoacústica.

Llevar a cabo experimentos de crecimientos en diferentes rangos de temperaturas, por encima y por debajo de la temperatura ambiente para conocer cómo afecta la morfología y distribución de los poros.

BIBLIOGRAFÍA

A. El-Bahar., Y. Nemirovsky (2000)., J. Appl. Phys. 77, 208.

A.M. Rossi, H.G. Bohn. "Photodetectors from porous silicon". Physics Status Solidi (A). v. 202, No 8, p. 1644-1647 (2005)

A.Uhlir (1956), Bell Syst. Tech.J 35, 333.

CANHAM, Leigh. Properties of Porous Silicon. Londres: INSPEC, The Institution of Electrical Engineers (IEE), 1997. 416 p. ISBN 85296-932-5

F. Fonthal et al. "Electrical and optical characterization of porous silicon/p-crystalline silicon heterojunction diodes". AIP Conference Proceeding v. 992, p. 780 – 785 (2008)

Fauchet (1996), "A Si-Based Light-Emitting Diode with Room-Temperature

FONTHAL RICO, Faruk. Fabricación y Caracterización de Dispositivos Basados en Silicio Poroso Sobre c-Si: Aplicaciones Eléctricas y Ópticas. Tarragona, 2006. Trabajo de grado (Doctor en Ingeniería Electrónica (PhD)). Universitat Rovira I Virgili. Departament d'Enginyeria Electrònica, Elèctrica i Automàtica. ISBN 978-84-690-7607-1

GRUNDMANN, Marius. The Physics of Semiconductors: An Introduction Including Devices and Nanophysics. 1ª ed. New York: Springer, 2006. 689 p. ISBN 978-3-540-25340-9

J. N. Kidder, P. S. Williams, T. P. Pearsall, D. T.Schwartz, and B. Z. Nosho, (1992). Appl. Phys. Lett. 61, 2896.

J. Tuura, M. Björkqvist, J. Salonen, V.P. Lehto. "Electrically isolated thermally carbonized porous silicon layer for humidity sensing purposes". Sensors & Actuators B. v. 131, p. 627–632 (2008)

K.D Hirschman, L.Tsybeskov, S.P. Duttagupta, and P.M. Fauchet (1996). "Silicon-Based Visible Light-Emitting Devices Integrated Into Microelectronic Circuits" Nature 384, 338.

L. Canham, editor, Properties of Porous Silicon, volume 18 of Emis Datareviews Series, page 223. INSPEC, IEE, London, United Kingdom.

L. Pavesi (1996), J. Appl. Phys. 80, 216.

L.T. Canham. "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers". Applied Physics Letters. v. 57, No 10, p. 1046-1048 (1990).

Linnros J. and Lalic N. (1995). Appl. Phys Lett., 66, 3048.

M. Servidori, et all (2001). Solid State Commun., 118, 85.

McGUIRE, Gary. Characterization of Semiconductor Materials: Principles and Methods. 1 vol. New Jersey: Noyes Publications, 1989. ISBN 0-8155-1200-7

McKELVEY, J. P. Física del Estado Sólido y de Semiconductores. 1ª ed. México, D.F.: Limusa, 1980. 548 p. ISBN: 968-18-0431-7.

P. Allongue, V. Kiehl, H. Gerischer [Electrochim. Acta (UK) vol.40 (1995) p. 1353].

P.M. Fauchet. Et. all (1994). Advanced Photonics Materials for Information Technology, editado por S. Etemad. 2144, 34.

R. E. Hummel and S. S. Chang (1993), Appl. Phys. Lett. 62, 1429.

Runyan, W.R., Silicon Semiconductor Technology, McGraw Hill Book Co., New York (1965).

SINGH, Jasprit. Dispositivos Semiconductores. 1^a ed. Mexico, D.F.: McGraw-Hill, 1997. 636 p. ISBN 970-10-1024-8.

V. Lehmann and U Gösele (1991), Appl. Phys. Lett. 58, 856.

V. Torres-Costa, R.J. Martín-Palma, J.M. Martínez-Duart. "All-silicon color-sensitive photodetectors in the visible". Materials Science & Engineering C. v. 27, p. 954–956 (2007).

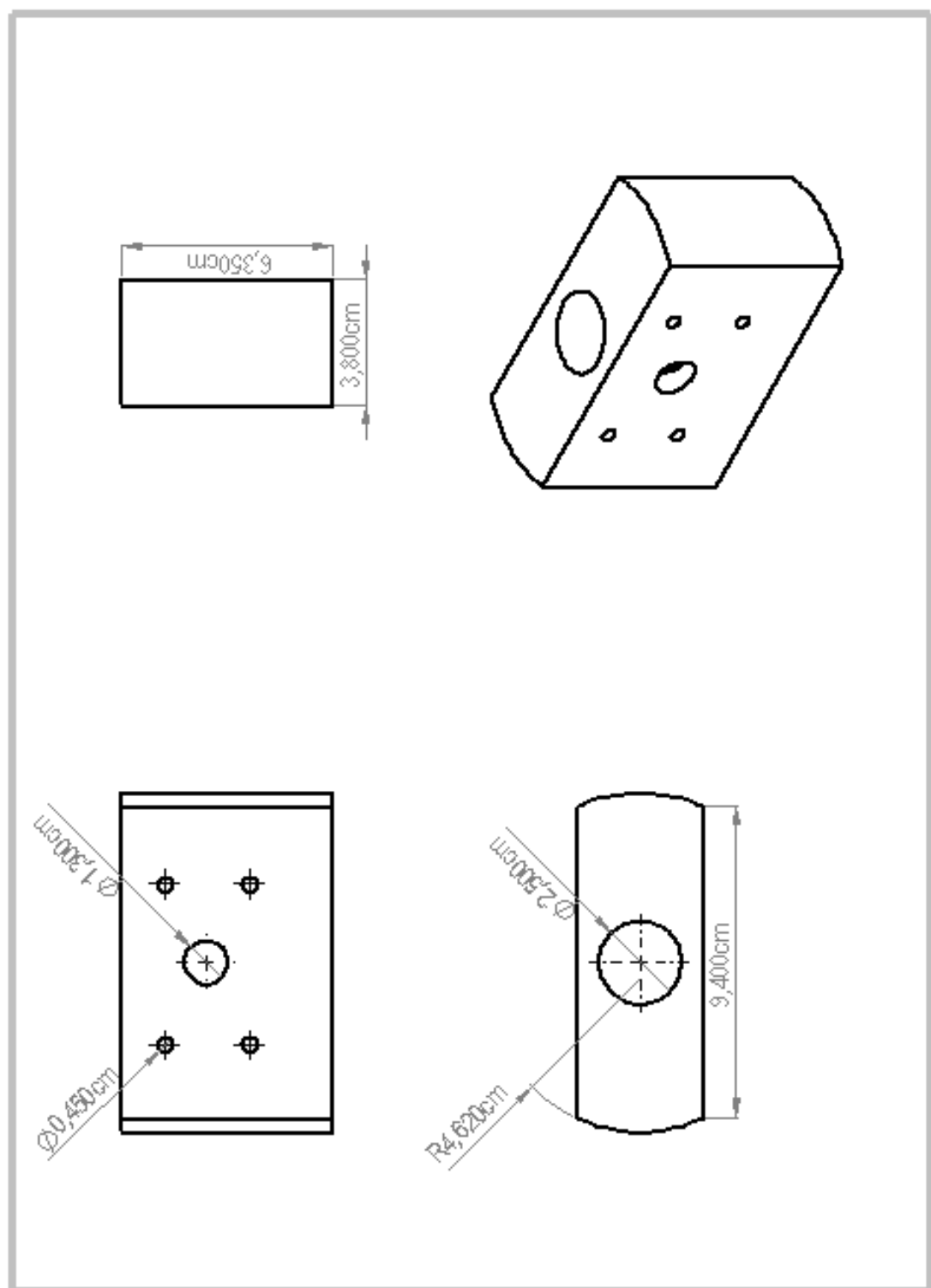
YU, Peter Y. et al. Fundamentals of Semiconductors: Physics and Material Properties. 3^a ed. New York: Springer, 2005. 639 p. ISBN 3-540-41323-5.

ANEXOS

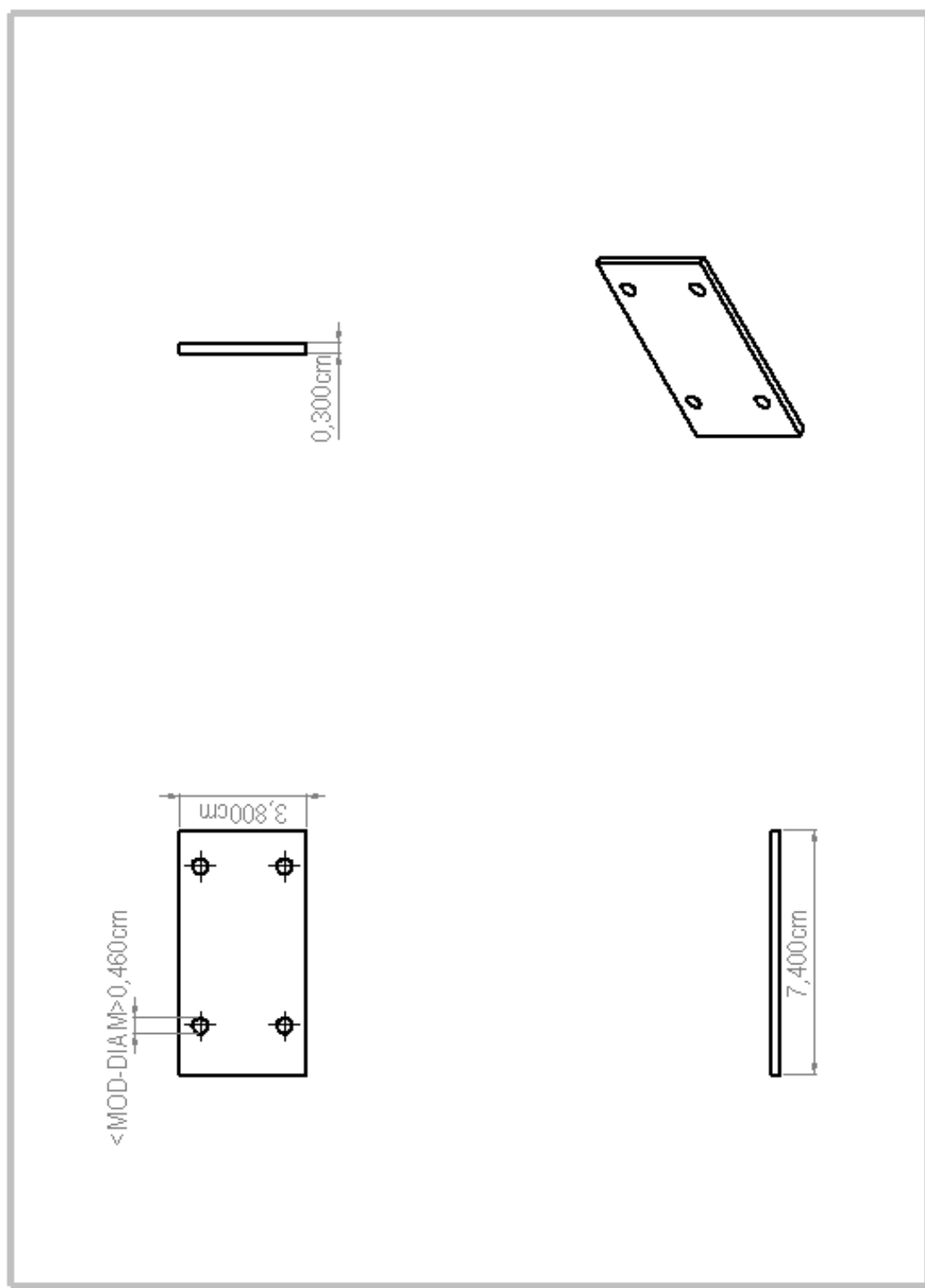
Anexo A. Tabla de datos de ataques electroquímicos

Muestra	Substrato	Area Atacada (cm ²)	Resistencia (Ohms)	Corriente Controlada (mA)	Tiempo de Remojo (min)	Tiempo de Ataque (seg)	Densidad de Corriente (mA/cm ²)
M1	Si-p	0,442	8,20k	0,3	10	60	0,68
M2	Si-p	0,442	11,02k	0,3	10	90	0,68
M3	Si-p	0,442	16,14k	0,3	10	120	0,68
M4	Si-p	0,442	13,86k	0,3	10	180	0,68
M5	Si-p	0,442	19,73k	0,3	10	60	0,68
M6	Si-p	0,442	33,13k	0,3	10	90	0,68
M7	Si-p	0,442	1k	0,3	10	120	0,68
M8	Si-p	0,442	21,2k	0,3	10	180	0,68
M9	Si-p	0,442	41,6k	0,3	10	60	0,68
M10	Si-p	0,442	47,4k	0,3	10	90	0,68
M11	Si-p	0,442	44,5k	0,3	10	120	0,68
M12	Si-p	0,442	29,3k	0,3	10	180	0,68
M13	Si-p	0,442	23,6k	0,3	10	60	0,68
M14	Si-p	0,442	13,86k	0,3	10	90	0,68
M15	Si-p	0,442	19,73k	0,3	10	120	0,68
M16	Si-p	0,442	33,13k	0,3	10	180	0,68
M17	Si-p	0,442	8,20k	0,3	10	60	0,68
M18	Si-p	0,442	11,02k	0,3	10	90	0,68
M19	Si-p	0,442	35,7	0,3	10	210	0,68
M20	Si-p	0,442	29,3	0,3	10	249	0,68
M21	Si-p	0,442	30	0,3	10	288	0,68
M22	Si-p	0,442	30	0,3	10	327	0,68
M23	Si-p	0,442	28,4	0,3	10	366	0,68
M24	Si-p	0,442	29,6	0,3	10	210	0,68
M25	Si-p	0,442	31,4	0,3	10	249	0,68
M26	Si-p	0,442	28,3	0,3	10	288	0,68

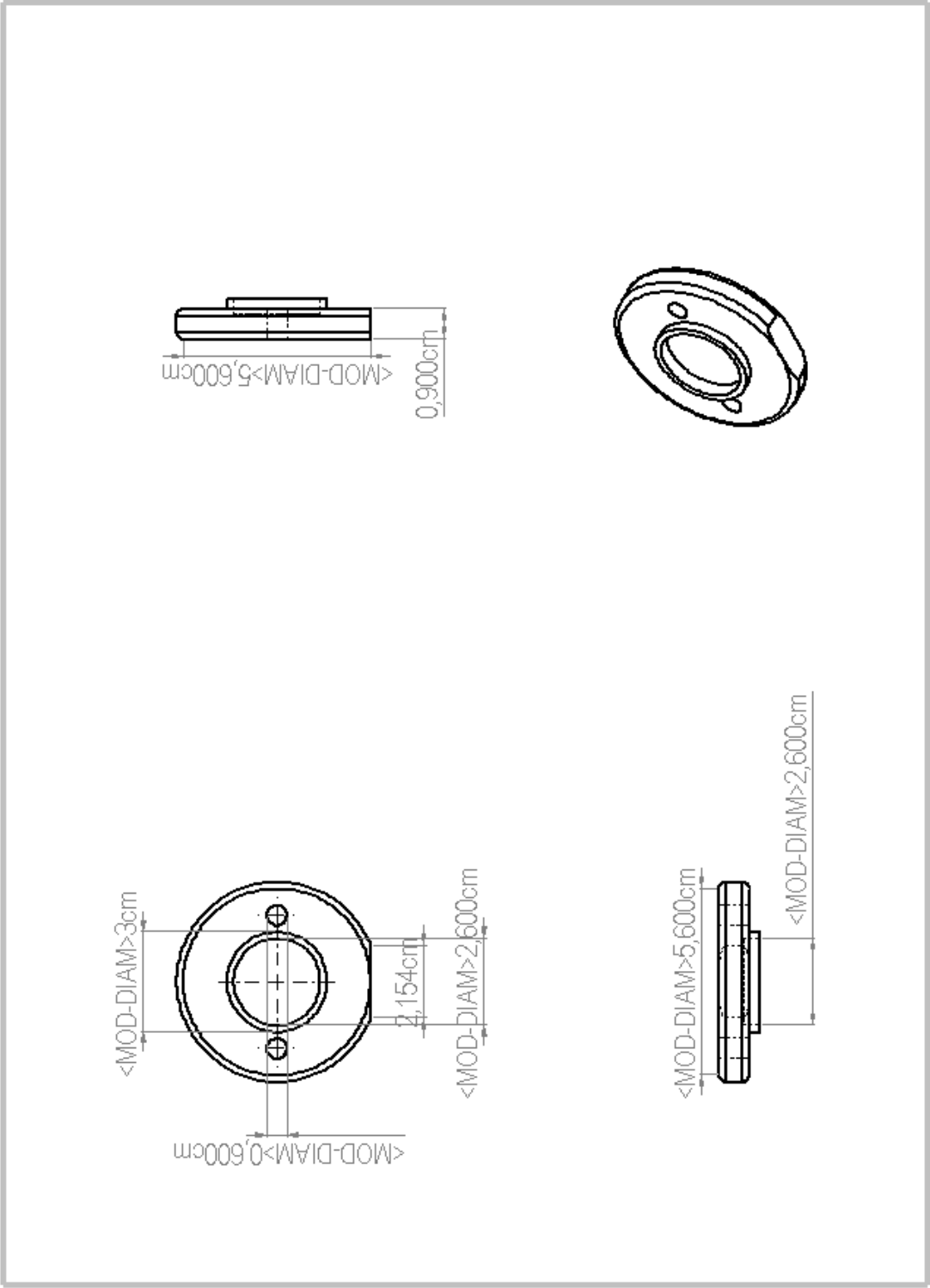
Anexo B. Plano representacion isometrica celda electroquímica, escala 1:1 en centímetros



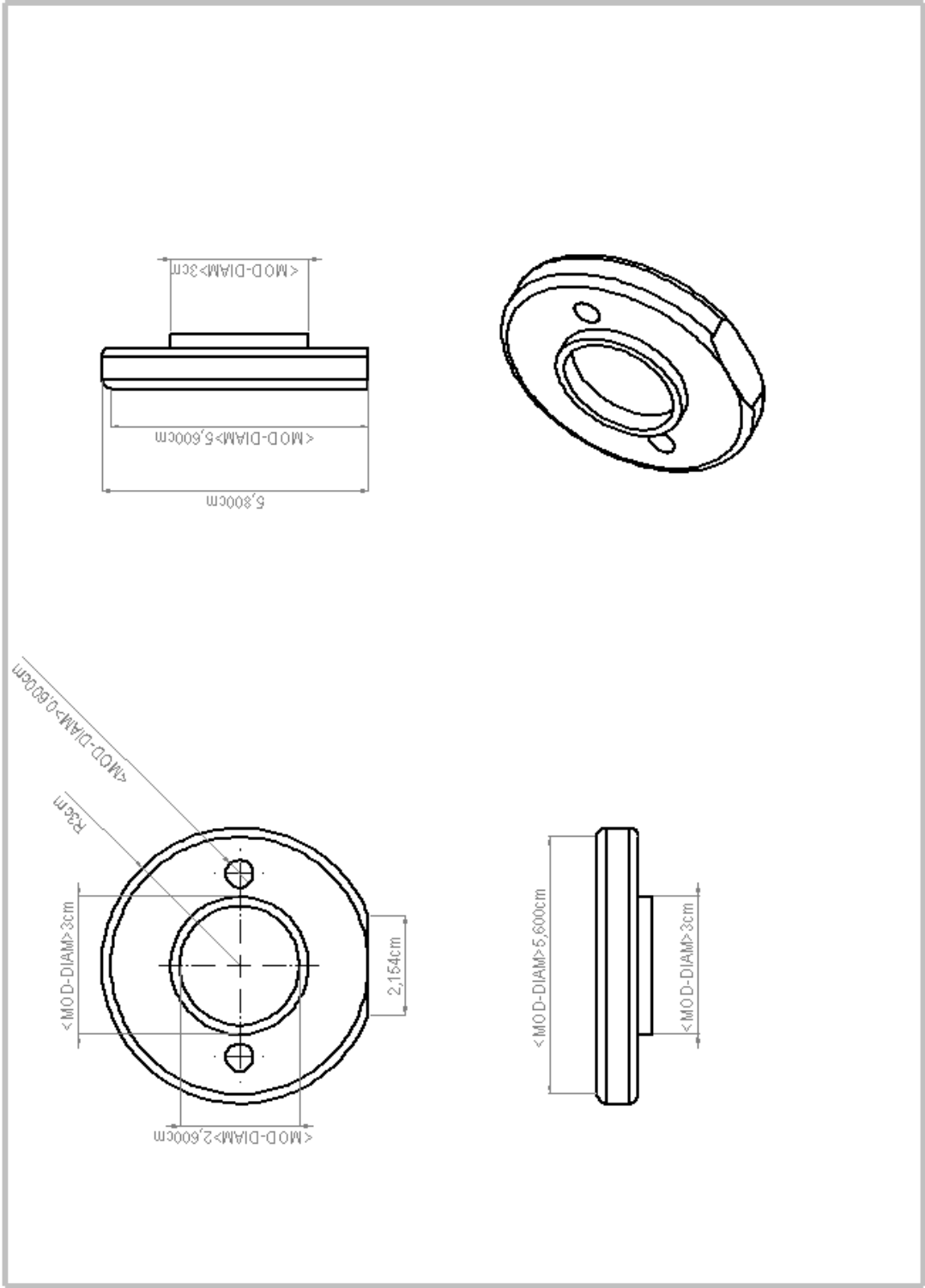
Anexo C. Plano representación isométrica de la placa para la celda electroquímica, escala 1:1 en centímetros



Anexo D. Plano respresentacion isometrica de la cara superior del porta muestras, escala 2:1 en centimetros



Anexo E. Plano respresentacion isometrica de la cara inferior del porta muestras, escala 2:1 en centimetros



DC and AC Electrical Characterization Temperature Dependence of Ag/Porous Silicon/p-Si/Al

Edward S. Oliveros O. and Faruk Fonthal R.

Advance Materials for Micro and Nanotechnology Research
Group – IMAMNT
Faculty of Engineering, Universidad Autónoma de Occidente
Cali, Colombia
Email: oliveros.ortiz@gmail.com, ffonthal@uao.edu.co

Gilberto M. Bolaños P.

Laboratorio de Física de Bajas Temperaturas “Edgar Holguín”
– FISBATEM
Physics Department, Universidad del Cauca
Popayán, Colombia
Email: gbolanos@unicauca.edu.co

Abstract— We present DC and AC electrical characterization and temperature dependence of Ag/Porous Silicon/p-Si/Al structures to examine conduction mechanisms. Porous Silicon (PS) layers were manufactured by electrochemical etching in p-type wafer silicon. The dependence of resistance vs. temperature was studied in a range between 240 and 320K for DC electrical analysis. On the other hand, the AC electrical measurements conductance and capacitance were performed from 10^1 to 10^7 Hz in a range of 0.7 to 1.7 V, at room temperature. For the mathematical model and equivalent circuit, the values and their respective simulations were found with the software of electronic characterization, CEALab®.

I. INTRODUCTION

The best known metalloid element for semiconductor manufacturing is the chemical element silicon; technologies based on this element are present in our daily lives, but silicon has its limitations. In crystalline form, it is not considered useful as magnetic, biomedical [1], or optical [2] material. Thereby, this is where development and research for this material are important. Porous silicon has attracted much attention because of its low dimensional semiconductor structure. Measurement of DC and AC electrical characterization is important for dielectric characterization of materials. This characterization technique permits separating dielectric permittivity properties corresponding to the capacitances present in the relaxation region in the porous silicon layers [3, 4]; AC dielectric analyses are interpreted in terms of the admittance or impedance measurement and the equivalent electrical circuits. AC impedance analysis is a powerful tool and has been widely used to analyze the electrical performance of both metal-semiconductor junctions and p-n junctions [5]. The analysis of the frequency-capacitance-voltage characteristics present in an ideal abrupt junction has to be studied to understand the three capacitance effects in the PS/c-Si heterojunction as Low-Frequency Dispersion phenomenon (LFD), depletion capacitance (C_{dep}), and geometric capacitance (C_0).

Herein, we present the AC impedance analysis, temperature, and DC voltage dependence characteristics.

Finally, we found an equivalent model circuit, which fits the DC and AC experimental measures of the samples studied and the parameters that represent the conduction mechanisms as the low-frequency phenomenon, the geometric capacitance, and the depletion capacitances presented in the structures were determined.

I. FABRICATION AND ELECTRICAL CHARACTERIZATION

One structure was fabricated and tested in this work, for the case of p-type silicon, a solution of hydrofluoric acid and ethanol, both at 50% concentration, with a volume ratio of 1:1 (ethanol: HF 50%, 1:1 volume ratio).

The electrolyte composition of the hydrofluoric acid used determines the anodizing process, with the acid being most commonly present in the formation of PS. The silicon anodization process produces hydrogen bubbles, which induce an irregularity on the SP surface. To improve the homogeneity of the PS surface, hydrogen bubbles should be removed by adding ethanol to the electrolyte, which is important for the homogeneity of the PS layers.

Ethanoic HF was used as electrolyte and anodization was performed at a current density (J) of $0.68\text{mA}/\text{cm}^2$ and etching time of 60, 90, 120, and 180 seconds. The metal contacts were deposited on the semiconductor layers: before the anodization, an aluminum contact was sputter deposited on the backside to provide an ohmic contact for the electrochemical etching; after the anodization, thin silver spots were deposited on the top of the porous silicon layer to obtain the electrical contacts. Finally, we obtained a structure: a diode type with a silver contact on the top of the PS layer and an Al contact over the silicon (p-Si), forming a PS/p-Si (Ag/PS/p-Si/Al) heterostructure. These measurements were performed in a range between 200 and 320K in a cryostat type “cold finger” of helium in a closed circuit, wherein the lower temperature limit was determined from the measurements and it was observed while the high presenting the material resistivity at low temperatures resulting in a long dielectric relaxation time. The characterization current (I) vs. voltage (V) in the porous silicon

structure are highly dependent on the morphology of the pores achieved by the growth parameters used during the electrochemical etching, moreover, the deposition of metals which act as contacts on the face of the substrate. A "300 Temperature Controller Auto Tuning" (Lakeshore) was used as a temperature sensor to ensure that measurements from the other equipment indicate correct values, with an "805 Temperature Controller Auto Tuning" (Lakeshore) was held on temperature control.

II. RESULTS AND DISCUSSION

A. DC Characterization

In Figure 1, we observe the dependence of the resistance with respect to temperature. As may be evidenced, resistance decreases as temperature increases. In semiconductors, by heat generated hole-electron pairs, (this is why there will be a higher carrier concentration for driving.

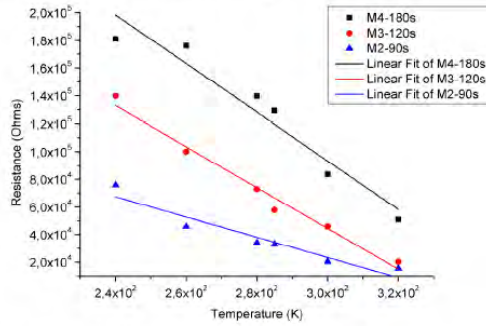


Figure 1. Dependence of resistance with temperature M2, M3, and M4

While performing electrical characterization, the current source entered controlled saturation for sample M1, only managing to reach a current value of 0.82 μA , entering saturation for higher values, which did not happen with the other samples. For this reason, on the curve of the Figure 2 was plotted by M1 and M2 are not so distant in times of attack and resistive to observe the behavior of both samples.

It is characteristic of semiconductors that for a given temperature T , the measured resistance R follows the following equation:

$$R = R_a \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

Where R_a is the pre-exponential factor, k is Boltzmann's constant and E_a is the activation energy of the process property. A linear dependence on the Arrhenius curve explains that the process is thermally activated.

Getting the value of the slope for each of the adjustments made in Figures 1 and 2 achieves the activation energy values

for each of the samples; likewise, to obtain the activation energy, based on the equation 1, calculated through it equation values obtained were: 0.86 eV, 0.96 eV, 0.90 eV, and 0.85 eV for samples M1, M3, M2, and M4, respectively.

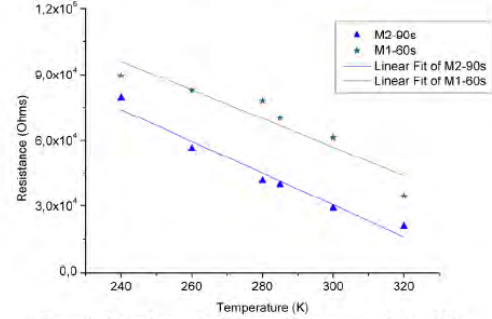


Figure 2. Dependence of resistance with temperature M1 and M2

One application of the characterization of the contacts is made of temperature sensor (thermistor). Figure 3 shows the characteristic resistance-temperature for the three samples described above.

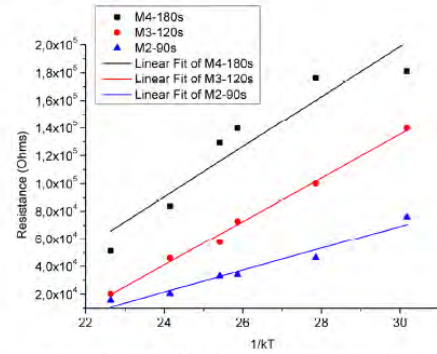


Figure 3. Dependence of resistance with temperature (R vs. 1/kT)

The devices fabricated as temperature sensors are comparable with the results obtained in other studies for other materials so as to porous layer. The temperature dependence of the resistance of the thermistors show linear behavior which we let's say that the behavior is ohmic. The curve in Figure 4 shows the characteristic resistance - temperature for the three samples at a current of 1.86 μA , this current value was observed selected from low dispersion behavior data for the three samples at the time of the measurements.

The samples characterized as temperature sensors show linear behavior in their curves the temperature dependence of the resistance of the thermistors, allowing it to say that the ohmic behavior.

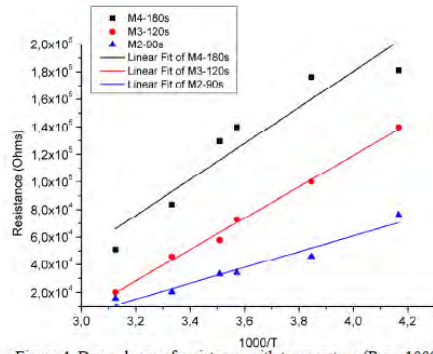


Figure 4. Dependence of resistance with temperature (R vs. $1000/kT$)

B. AC Characterization

Figures 5 and 6 show the AC electric characterizations of the capacitance and conductance of the PS layers for sample 4 (M4). The metal/PS/silicon/metal structure at positive voltages is observed at low frequencies ($<10^3$ Hz) in capacitance dispersion (Figure 5) due to Low-Frequency Dispersion phenomenon (LFD) [6]. The Scattering phenomenon at low frequencies is the natural way of limiting universal dielectric response with fractional power laws frequency.

The capacitance seen in Figure 5 corresponds, at low frequencies, to the barrier capacitance in the diffusion or scattering region. At medium frequency (between 10^3 and 10^5 Hz) corresponds to the capacitance at high deflection frequencies in the region of relaxation corresponds to the capacitance geometric.

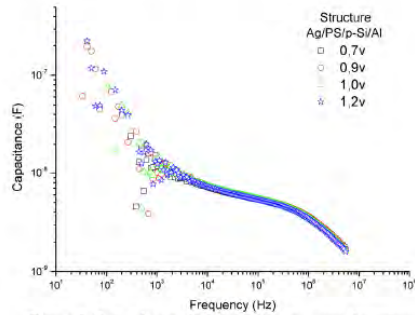


Figure 5. Dependence of the capacitance versus frequency

The structure under study, at low frequencies, presents behavior capacitance decrease with increasing voltage, high moreover in frequency dispersion decreases, remaining almost constant decrement for each of the applied voltages.

In Figure 6, we found at low frequencies a direct relationship between the increasing conductance and voltage increase due to a greater flow outlet. Conductance behavior increases when voltage increases.

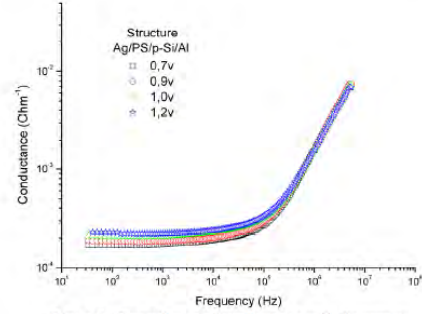


Figure 6. Dependence of conductance with frequency

Finally, Figure 7 shows the experimental curves, Cole-Cole (symbols), with their respective adjustment (solid line) according to the proposed mathematical and electrical model. $\text{Im}(Z)$ vs. $\text{Re}(Z)$ for the proposed structure at positive voltages. Two elongated semicircles can be seen, which can be explained by two different relaxation mechanisms. For high frequencies, the semicircle is almost independent of applied bias voltage; the relaxation region is represented by a constant capacitance. While low frequency amplitude decreases rapidly semicircle with the bias voltage, this region is represented by a variable capacitance; results agree with literature [7].

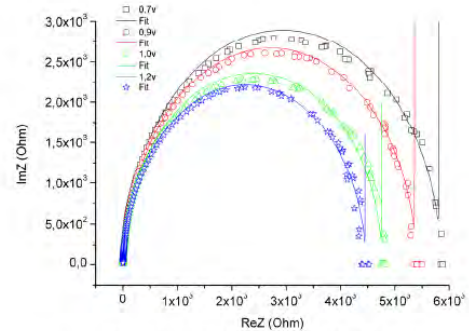


Figure 7. Cole – Cole Curve $\text{Im}(Z)$ vs. $\text{Re}(Z)$

For the adjustment process, a full equivalent circuit was used (Figure 8). Table 1 shows the parameters of the adjustment values used in the equivalent circuit and in the mathematical model equation.

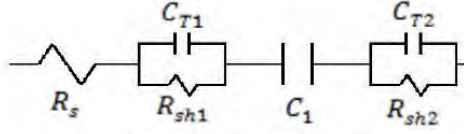


Figure 8. Equivalent electrical model

The equivalent electric circuit used to adjust the experimental measurements consists of a combination of two parallel RC (an $R_{sh}C_T$ network capacitance due to the deflection and the other due to the geometric capacitance) with a series RC network (the resistor (R_s) is an important parameter for adjustment at high frequencies and the capacitance (C) at low frequencies).

The dimension of the devices studied the influence of the geometric capacitance of the porous silicon layers influence the electrical behavior of the worked structures, the frequency dependence of the impedance is equivalent to Z_{eq} :

$$Z_{eq}(\omega) = R_s + \frac{R_{sh1}}{(iR_{sh1}\omega C_{T1} + 1)} + \frac{1}{i\omega C_1} \frac{R_{sh2}}{(iR_{sh2}\omega C_{T2} + 1)} \quad (2)$$

TABLE 1. FITTING PARAMETERS ACCORDING TO EQ. (2)

V (V)	R _{s1} (Ω)	C ₁ (F)	R _{sh1} (Ω)	C _{T1} (F)	R _{sh2} (Ω)	C _{T2} (F)
0,7	1,5	2,10E-06	5,8E+03	5,00E-09	60	4,50E-08
0,9	1,8	2,30E-06	5,3E+03	5,00E-09	60	4,90E-08
1	2	4,00E-06	4,7E+03	5,00E-09	50	5,20E-08
1,2	3,5	5,00E-06	4,4E+03	5,00E-09	50	6,60E-08

The process of simulating and plotting the experimental curves and adjustments was performed by using the electrical characterization CEALab[®] software.

III. CONCLUSIONS

The DC and AC electrical characteristics of Ag/PS/p-Si/Al structures were studied. Two electrical equivalent circuits, which describe the experimental DC and AC measurement fit curves were proposed and the parameters that represent the conduction mechanisms were determined.

In the DC electrical characterization of the Ag/PS/p-Si/Al structures studied a quasi-ohmic behavior was found as a result of the gold contact evaporated on the sample.

The electrical AC characteristics of two PS samples with two structures each were studied. From the voltage and temperature dependence of the fitting parameters, an electrical equivalent circuit describing the fit curves of the AC

experimental measurements was proposed. This electrical model is the shunt combination of one RC network related to the porous layer (geometric capacitance), with another shunt RC network related to the silicon rod (depletion capacitance) and a series capacitance related to the Low-Frequency Dispersion phenomenon (LFD).

The values of the adjustment parameters can be estimated geometric deflection capacitances due to the PS binding / p-Si. This indicates that, at high frequencies, the electrical behavior of the structure is controlled by the pores, while at high frequencies it is controlled by the junction barrier in silicon.

Using CEALab[®] characterization software to fit the parameter values of electrical and mathematical models was successfully developed by using MatLab[®] to get the most accurate behavior of the simulated models. The accuracy of the software was verified through the analysis and comparison of porous silicon characterization plots published in other works. Electrical parameter values of great importance in the characterization process were determined based on mathematical and electrical models.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank Dr. Mario E. Rodríguez G. and Diego G. Espinosa A., PhD student, from the Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada (CFATA) at Universidad Nacional Autónoma de México for their support in this investigation.

One of the authors, thank Universidad del Cauca and the Vice Rectory of Research for the development of this work.

REFERENCES

- [1] D.C. Kim, B.O. Jung, Y.H. Kwon, H.K. Cho, Journal of the Electrochemical Society 159 (2012) K10–K14.
- [2] L. Canham, editor, Properties of Porous Silicon, volume 18 of Emis Datareviews Series, page 223. INSPEC, IEE, London, United Kingdom.
- [3] E. Axelrod, A. Givant, J. Shappir, Y. Feldman, A. Sa'ar, "Dielectric relaxation and transport in porous silicon", Phys. Rev. B, 65, (2002), 165429-1 – 7.
- [4] M. Chavarria, F. Fonthal, "Electrical characterization and dielectric relaxation of Au/porous silicon contacts", Advances in Electroceramic Materials: Ceramic Transactions Series, 204, Wiley, New Jersey, June 2009.
- [5] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Wiley, New York, 1981.
- [6] A.K. Jonscher, Universal Relaxation Law, Chelsea Dielectrics Press, London, 1996.
- [7] L.K. Pan *et al.*, "Dielectric relaxation and transition of porous silicon", J. Appl. Phys., 94, (2003), pp 2695 – 2700.

Anexo G. Diferentes técnicas empleadas en el análisis del tamaño de partículas.

<i>Técnica</i>	<i>Fundamento</i>	<i>Intervalo de análisis</i>	<i>Ventajas</i>	<i>Limitaciones</i>
SEM (103) (102) (113)	Microscopía electrónica (barrido electrónico).	50 nm — 100 μ m	Apariencia tridimensional y morfología de la muestra.	Delicada preparación de la muestra y su influencia en el resultado. Necesita alto vacío.
TEM (106) (108) (109)	Microscopía electrónica transmisión (electrónica).	50 nm — 100 μ m	Mayor capacidad de aumento y mayor resolución que la SEM	Delicada preparación de la muestra y su influencia en el resultado. Apariencia bidimensional. Necesita alto vacío.
ESEM (102) (114)	Microscopía electrónica.	50 nm — 100 μ m	No necesidad de recubrimiento conductor. Permite trabajar en modo de bajo vacío Elevada resolución y gran profundidad de campo.	Complejidad de operación.
AFM (34) (111) (115)	Microscopía electrónica detecta (fuerzas a nivel atómico).	10 nm — 1 μ m		Imposibilidad de efectuar barridos muy grandes de la superficie.
Contador Coulter (117)	Señal eléctrica relacionada con el diámetro al pasar la partícula a través de un orificio.	100 nm — 1000 μ m	Facilidad de operación.	Estrecho rango en escala nanométrica Ajustes y cambio de componentes del aparato para efectuar el análisis a lo largo de un amplio intervalo de diámetros. No proporciona información de la morfología de la muestra. Dispersión de la muestra en un medio electrolítico.